

실리콘 첨가에 따른 Au-Pt-Pd
합금의 산화거동 및 레진접합 특성

(Oxidation Behavior and Resin Bonding Properties
of Au-Pt-Pd Alloy According to Si Content)

연세대학교 대학원

치 의 학 과

박 정 종

실리콘 첨가에 따른 Au-Pt-Pd
합금의 산화거동 및 레진접합 특성

지도 김 경 남 교수

이 논문을 박사 학위논문으로 제출함

2007년 6월 일

연세대학교 대학원

치 의 학 과

박 정 종

박정종의 박사 학위논문을 인준함

심사위원_____인

심사위원_____인

심사위원_____인

심사위원_____인

심사위원_____인

연세대학교 대학원

2007년 6월 일

감사의 글

치과재료학이라는 학문을 접하고 그 중 치과용 합금을 연구한 지 어느새 10년을 채워가고 있습니다. 이 자그마한 결실을 맺기까지 많은 분께서 도움을 주셨습니다.

먼저 치과재료학이라는 학문과 연을 맺어 주시고 본 논문이 완성되기까지 지도와 격려를 아끼지 않으신 김정남 교수님께 진심으로 감사를 드립니다. 그리고 부족한 저에게 많은 가르침을 주시고 좋은 말씀과 따뜻한 격려를 해 주신 김광만 교수님, 이용근 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 본 논문을 세심하게 심사하여 주시고 지도하여 주신 한동후 교수님, 박성호 교수님께 감사를 드립니다.

제게 학문에 대한 길을 열어 주시고 금속에 대한 기초를 마련하여 주신 단국대학교 최진일 교수님께 깊은 감사를 드립니다. 그리고 본 논문에 대한 기본 개념을 확립하여 주시고 연구에 대한 조언을 해주신 박경준 박사님, 이덕연 박사님, 이상배 선생님께 감사를 드립니다. 바쁜 와중에도 논문 실험에 많은 도움을 주신 최현국 선배님과 친구인 변승호 연구원에게 감사를 드리고 자신의 일처럼 늦은 시간까지 도와주신 박규자 실장님과 윤소영 선생님 그리고 강상구 연구원에게 감사를 드리며, 김남이 선생님을 비롯한 모든 교실원에게 감사의 마음을 전합니다.

이 논문이 완성된 것을 무엇보다 기뻐하실 하늘에 계신 아버지와 몸이 불편하신 와중에도 당신 아프신 것보다 아들 걱정이 더 많으신 어머니에게 감사의 마음을 전합니다. 항상 친자식처럼 아끼고 대해주시는 장모님과 바쁘고 피곤하다는 핑계로 많이 놀아주지 못한 나의 두 아이 상혁과 수빈에게 미안한 마음과 사랑을 전합니다. 그리고 곁에서 격려와 성원을 보내주신 가족들에게 감사를 드립니다.

어려운 살림에서도 항상 헌신적인 사랑과 믿음으로 늘 내 곁을 지켜주고 따뜻한 이해와 격려를 해 준 사랑하는 나의 아내 혜정에게 이 논문을 바칩니다.

2007년 6월

박정중 드림

차 례

I. 서론	1
1. 이론적 배경	1
가. 간접수복용 레진 (Indirect restorative resin).....	1
나. 금속-레진 결합 (Metal-Resin bonding)	3
다. Silicoating system	6
라. 실란 처리 (Silanization)	12
마. 합금 원소의 성질	14
2. 연구배경	18
II. 연구재료 및 방법	20
1. 연구재료	20
가. 합금 설계	20
나. 합금 용해	22
다. 균질화 열처리	23
라. 압연	23
마. 샌드블라스팅	23
바. 산화 처리	23
사. 레진과의 결합력 평가	23
2. 연구방법	25
가. 성분 분석	25
나. 표면 관찰	25
다. 미세조직 관찰	25
라. 산화막 성분분석	26
마. 밀도 측정	26
바. 미세경도 측정	26
사. 레진과의 접착력 평가	27
아. 통계처리	29
III. 결과	30
1. 합금 제조	30
2. 성분 분석	31
3. 표면 관찰	35

4. 미세조직 관찰	44
5. 산화막 성분 분석	45
6. 밀도 측정	49
7. 미세경도 측정	50
8. 레진과의 접착력 평가	51
IV. 고찰	52
V. 결론	57
참고문헌	59
영문요약	64

그림 차례

Fig. 1. Micro-sandblasting by Rocatec Pre	10
Fig. 2. Surface morphology after micro-sandblasting by Rocatec Pre	10
Fig. 3. Micro-sandblasting by Rocatec Plus	10
Fig. 4. Surface morphology after micro-sandblasting by Rocatec Plus	11
Fig. 5. Silicate surface and silane	12
Fig. 6. Silanization between silicated surface and silane	12
Fig. 7. Phase diagram of Pt-Au binary alloy	15
Fig. 8. Phase diagram of Au-Pd binary	15
Fig. 9. Phase diagram of Au-Si binary alloy	16
Fig. 10. Phase diagram of Pt-Si binary alloy	17
Fig. 11. Phase diagram of Pd-Si binary alloy	17
Fig. 12. Schematic diagram of the arc melting furnace	22
Fig. 13. Preparation of specimen for shear bond strength test	28
Fig. 14. Assembly to determine shear bond strength	28
Fig. 15. Photographs of ingot after heat treatment for homogenization	30
Fig. 16. Si concentration (wt%) of rolled surface before oxidation compared with input Si (wt%)	32
Fig. 17. Si concentration of rolled surfaces before and after oxidation	33
Fig. 18. Si concentration of rolled surfaces after oxidation compared with mapping method	34
Fig. 19. Surface morphology of SI 00 alloy (X 3,000)	35
Fig. 20. Surface morphology of SI 04 alloy (X 3,000)	36
Fig. 21. Surface morphology of rolled surface after oxidation (X1,000)	37
Fig. 22. Surface morphology of rolled surface after oxidation (X3,000)	38
Fig. 23. Surface morphology of rolled surface after oxidation (X5,000)	39

Fig. 24. Surface morphology of sandblasted surface after oxidation (X1,000)	41
Fig. 25. Surface morphology of sandblasted surface after oxidation (X3,000)	42
Fig. 26. Surface morphology of sandblasted surface after oxidation (X5,000)	43
Fig. 27. Microstructure of each alloy after heat treatment for homogenization (X200)	44
Fig. 28. XRD patterns and phase identification of each alloys	45
Fig. 29. Surface product and its component on the surface of SI 40 alloy	46
Fig. 30. Surface embedded particle and its component on surface of SI 40 alloy	47
Fig. 31. Surface product and its component on surface of SI 40 alloy was shown cross-section view	48
Fig. 32. Density of Au-Pt-Pd-Si alloys compared with theoretical density	49
Fig. 33. Microvickers hardness of Au-Pt-Pd-Si alloys	50
Fig. 34. Shear bond strength of Au-Pt-Pd-Si alloys	54

표 차례

Table 1. The process of Silicoater Classical	6
Table 2. The process of Silicoater MD	7
Table 3. The process of Kevloc AC	8
Table 4. The process of Siloc	9
Table 5. The process of Rocatec	9
Table 6. Final Alloy Composition based on this study	20
Table 7. Element contents of each alloy	21
Table 8. The list of raw materials	21
Table 9. Description of materials used in this study	24
Table 10. Chemical compositions of Au-Pt-Pd-Si alloy in this study (n=3) ·	31
Table 11. Density of Au-Pt-Pd-Si alloys compared with theoretical density ···	49
Table 12. Microvickers hardness of Au-Pt-Pd-Si alloys	50
Table 13. Shear bond strength of Au-Pt-Pd-Si alloys	51

국문 요약

실리콘 첨가에 따른 Au-Pt-Pd 합금의 산화거동 및 레진접합 특성

금속-세라믹 수복물은 결손된 치아를 자연 치아와 가장 유사하게 심미적으로 회복시켜줄 수 있는 술식이지만 저작압 등의 충격에 의해 취성이 있는 세라믹이 파절이 발생하는 문제점을 가지고 있다. 이 파절 부위를 구강 내에서 세라믹을 이용한 수리가 불가능하여 복합 레진을 이용하여 수리하게 되는데 그 수명이 매우 짧고 변색 등 심미적인 문제점이 발생하기 때문에 결국 재수복을 하여야 한다. 심미 수복 재료 중의 하나인 복합 레진은 심미적으로 세라믹과 유사하나 강도가 떨어지고 수분을 흡수하여 표면 상태가 나빠지고 변색이 발생하는 문제점을 가지고 있다. 이러한 문제점을 개선한 간접수복용 레진도 단독으로 단일관 이상의 수복물의 제작에는 무리가 따르고 있다.

이에 본 연구에서는 금속으로 제작된 코핑 위에 간접수복용 레진을 축성하여 금속-레진 수복물을 제작하는 술식을 제안하는 바이며, 이에 대한 연구로 금속 코핑에 외부에서 실리카 층을 생성시키는 방식이 아닌 실리콘 성분을 합금에 첨가함으로써 금속 내부로부터 생성된 실리카 층을 얻고자 하는 것이며, 이 실리카 층의 산화거동 및 레진과의 접착력을 평가하고자 하였다.

귀금속 원소로 이루어진 Au-Pt-Pd 합금에 실리콘을 0.00-0.54 wt% (0.00-4.23 at%)까지 변화시켜 첨가하였다. 실리콘을 첨가하지 않은 SI 00을 대조군으로 하고 실리콘을 첨가한 SI 05 (0.06 wt% Si), SI 10 (0.13 wt% Si), SI 20 (0.27 wt% Si), SI 40 (0.54 wt% Si) 합금을 실험군으로 하였다. 합금 용해는 진공 아크 용해장치를 이용하여 7.5×10^{-3} torr 진공도에서 용해를 실시하였다. 용해 시 비중 차에 따른 편석을 방지하기 위하여 주괴를 상하로 뒤집어서 5회 반복 용해를 실시하였다. 실리콘에 의해 생성된 산화막을 평가하기 위하여 주조과정이 아닌 압연과정을 거

쳐 시편을 제조하였다. 압연한 시편 표면을 알루미늄 입자로 샌드블라스팅 처리한 다음 800℃ 대기 중에서 1시간 산화 처리를 실시하였고 산화 처리 전·후의 성분 및 표면 상태 변화를 관찰하였다. 산화 처리 후 얻어진 산화막에 실란을 도포하였으며 Tescera[®] system을 이용하여 간접수복용 레진을 금속 표면에 결합시켰고 전단 결합 강도를 측정하여 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 산화 처리 전·후의 표면 상태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 실리콘을 첨가하지 않은 SI 00 대조군을 제외한 모든 실험군의 표면에 실리카가 생성되었다.
2. 실리콘 첨가량이 증가함에 따라 표면에 생성된 실리카의 분포가 증가하였다.
3. 미세조직 관찰 결과, SI 40 실험군에서 기지 금속에 공정반응에 의해 생성된 아공정 조직인 Si-rich phase가 관찰되었다.
4. SI 40 실험군을 800℃, 대기 중에서 1시간 산화 처리하여 X-선 회절 분석 결과, 투입된 실리콘이 산소와 결합하여 생성된 실리카 peak이 관찰되었다.
5. SI 40 실험군의 표면에 생성된 산화층에 대한 EDS 분석 결과, 산화막이 생성되지 않은 부위에 비하여 실리콘과 산소의 농도가 높게 검출되었다.
6. SI 40 실험군의 절단면에 대한 EDS 분석 결과에서 투입 성분 이외에 다량의 산소가 검출되었다.
7. 대조군 및 실험군의 밀도 측정 결과, 실리콘 첨가량이 높을수록 낮은 밀도를 나타내었다.
8. 실리콘 첨가량에 따른 미세경도를 측정한 결과, 실리콘 첨가량이 증가할수록 미

세경도가 증가하였고 SI 40 실험군에서 가장 큰 값 (57.6 Hv)을 나타내었다 ($p<0.05$).

9. 제조된 합금과 간접수복용 레진과의 전단 결합 강도를 측정한 결과, 실리콘 첨가량이 낮은 경우는 실리콘을 첨가하지 않은 SI 00 대조군과 결합력의 차이가 없으나, SI 40 실험군에서 다른 실험군보다 높은 전단 결합 강도 (9.30MPa)를 나타내었다 ($p<0.05$).

이상의 연구결과로 Au-Pt-Pd 합금에 실리콘을 첨가하여 합금을 제조한 후 800 °C, 대기 분위기 하에서 1시간 동안 산화 처리를 실시한 결과, 합금 표면에 산화물이 생성됨을 알 수 있었고 생성된 산화물은 실리카인 것으로 확인되었다. 이 실리카를 시판 중인 실란으로 처리하면 간접수복용 레진과 결합이 가능함을 알 수 있었다.

핵심되는 말 : 실리콘, Au-Pt-Pd 합금, 간접수복용 레진, 실리카, 금속-레진 결합, 전단 결합 강도

실리콘 첨가에 따른 *Au-Pt-Pd* 합금의 산화거동 및 레진접합 특성

<지도교수 김정남>

연세대학교 대학원 치의학과

박 정 종

I. 서 론

1. 이론적 배경

결손된 치아를 보다 심미적으로 수복하고자 하는 욕구는 술자와 환자가 모두 바라는 바일 것이다. 19세기 후반 글라스와 세라믹으로 인레이를 제작하는 연구 보고가 활발하게 이루어졌으나, 제작된 인레이와 치아 조직과의 결합력이 매우 약하여 상용화되지 못하였다. (Jones, 1985). 그 후 Mörmann과 Touati는 복합 레진을 이용하여 구강 외에서 간접적으로 인레이 및 온레이 제작을 시도하였으며, 그와 유사한 시기에 상업적으로 사용 가능한 상아질 접착제인 Scotchbond (3M Dental Products, St.Paul, Minnesota)가 시판되어 구강 외에서 제작된 수복물과 치아 조직과의 접착이 가능하게 되었다 (Touati와 Aidan, 1997).

가. 간접수복용 레진 (*Indirect resin*)

복합 레진을 이용하여 결손부를 직접 수복할 경우 중합 시 수축으로 인하여 변연적합성이 떨어지는데 반하여 구강 외에서 제작된 수복물은 치질과의 접착 시

수축이 발생하나 직접 수복 시 발생하는 중합 수축보다 현저히 작기 때문에 임상적으로 보다 나은 변연적합성, 인접치아와의 접촉 및 뛰어난 교합면 형태를 얻을 수 있다.

1980년대 중반 Touati 등은 금속과 복합 레진을 접합시켜 인레이와 계속가공의 치 등을 제작하는 개념을 도입하였는데 이는 금속과 폴리머 사이에 매우 얇은 알루미나 (0.1 μm)로 이루어진 산화막을 생성시켜 강한 결합이 가능하도록 한 silicoating technique (Kulzer, Irvine, CA, U.S.A.)이다. 하지만 동 시기에 세라믹을 이용한 라미네이트 비니어가 보다 보편화되었고 취성이라는 문제점을 가지고 있지만 생체 친화적이고 심미적이며 내마모성을 가지고 있어 복합 레진보다는 세라믹 인레이를 선호하게 되었다.

위에서 언급한 1세대 간접수복용 레진 (indirect resin) 제품으로는 Dentacolor (Kulzer), SR Isosit N (Ivoclar), Visio-Gem (ESPE) 등이 있으나 이 들 제품은 무기필러의 양은 작고 상대적으로 레진의 함량이 높아, 낮은 굴곡강도와 탄성계수 및 내마모성이 충분치 않아 수복 시 실패율이 높았다 (Touati와 Aidan, 1997).

현재 사용 중인 간접수복용 레진은 2세대로서 많은 임상적인 상황에서 세라믹을 대신하여 사용되고 있고 굴곡강도가 120-160 MPa이고 무기필러의 첨가량은 약 66 %로 증가시켜 중합수축을 줄였으며, 법랑질과 유사한 내마모성을 가지고 있다. 제품으로는 Conquest (Jeneric Pentron), ArtGlass (Kulzer), Columbus (Cendres and Metaus), Targis (Ivoclar-Vivadent) 및 Belleglass HP (Belle de Saint Claire Kerr) 등이 있으며, 물리적 특성이 뛰어나 인레이, 온레이, 라미네이트 비니어, 자켓 크라운 등의 제작에 사용되고 있으며, 특히 구강 내에서 직접 수리가 가능하여 임플란트 상부보철물 제작에도 사용할 수 있다.

대부분의 2세대 간접수복용 레진은 빛과 열을 이용한 post-curing process가 필요하며, 일부는 가열하거나 질소분위기 하에서 post-curing process를 시행하여야 한다. 이 과정을 거치게 되면 수분 내에 이상적인 중합율을 얻을 수 있다. 하지만 실제 임상에서는 물리적 특성이 충분치 않아 단일관 이상의 수복물에는 적용하지 못하며 국부적인 수복물인 인레이와 일부 온레이에만 사용되고 있다.

나. 금속-레진 결합 (Metal-Resin bonding)

여러 가지 재료가 동시에 사용되는 치과 영역에서 이종 재료간의 접착은 완벽한 수복을 이루게 하는 중요한 요인이다. 치과 영역에서 사용하고 있는 이종 재료간의 접착에는

- 1) 금속-세라믹 수복에서의 금속과 세라믹의 접착
- 2) 금속제 의치상과 폴리머인 아크릴릭 레진과의 접착
- 3) 금관, 브릿지 등의 수복물과 치질과의 접착
- 4) 교정 영역에서의 금속, 세라믹, 폴리머 브라켓과 범랑질의 접착

등이 있으며, 접착하는 방식에 따라 기계적 결합과 화학적 결합으로 분류할 수 있다. 기계적 결합은 접착제와 같은 매개체 없이 피접착물 간의 물리적 상호작용에 의해 결합하는 형태를 말하며 화학적 결합은 각각의 피접착물과 화학적으로 반응성을 가지고 있는 물질을 피접착물 사이에 도포 혹은 생성시켜 접착을 완성시키는 것이다.

금속-세라믹 수복물을 살펴보면 주조된 코핑의 표면을 알루미늄 분말을 이용하여 샌드블라스팅함으로써 기계적 유지력을 가질 수 있는 요철을 형성하여 주금합금 성분 중 산화물을 생성하는 원소를 투입하여 탈가스 (degassing) 과정 중 표면에 산화물을 형성하여 세라믹의 산화물과 화학적 결합을 이루게 된다.

이종 재료의 결합이 치과 수복 영역에 사용되는 이유는 재료가 가지고 있는 단점을 상호 보완적으로 개선하기 위함이다. 금속은 물리적 및 기계적 물성은 뛰어나나 심미적인 수복에는 부적합하고 생체친화성은 세라믹보다 떨어진다. 세라믹은 심미적인 수복에 적합하고 강하나 쉽게 깨어지고 특히 인장응력에 약하며 제작과정이 복잡하다. 복합 레진은 쉽게 사용할 수 있고 심미적으로도 우수하지만 수분을 흡수하여 표면의 상태가 나빠지고 내구성이 떨어진다. 이와 같은 재료의 단점을 보완하기 위하여 금속-세라믹 수복물을 제작하고 금속으로 된 의치상을 사용하고 있는 것이다. 물론 세라믹만을 이용한 all ceramic 기법도 사용되고 있고 간접수복용 레진을 이용한 국소부위 혹은 보다 넓은 부위의 수복도 시행되고 있다. 하지만 현재 수복 영역에서 가장 신뢰할 수 있는 방법은 한 재료의 단독 사용이

아닌 두 가지 이상의 재료를 함께 사용하는 것이다.

보철 수복물 제작 영역에서 금속과 레진의 강한 결합을 얻기 위한 연구는 1990년대 중반부터 활발하게 이루어지고 있으며, 최근의 연구 동향은 금속 표면을 처리하여 결합력을 증대시키는 방안과 금속 표면에 화학적 결합을 유발시키는 물질을 도포하는 방안, 그리고 두 가지를 동시에 얻는 방안이다.

금속과 레진 간의 강력한 유지력을 얻기 위하여서는 표면 개질 방법의 선택이 중요하다. 즉, 금속과 레진과의 안정적인 결합을 얻기 위해서는 이상적인 금속 표면 처리 방법을 결정하여야 한다 (Albers, 1991; McConnel, 1993).

금속-레진 간의 결합을 위한 표면처리 방법으로는

- 1) 주조체 표면에 bead 형성
- 2) 다이아몬드 바 (bur)로 표면 절삭
- 3) 알루미나 분말을 이용한 샌드블라스팅
- 4) 실리카 분말을 이용한 샌드블라스팅
- 5) 주석을 이용한 표면 코팅

등이 있다 (Watanabe 등, 1999; Cobb 등, 2000; Petridis 등, 2004; Braun 등, 2006).

주조를 통한 주조체 표면에 bead를 형성하는 방법은 macro한 기계적 유지력을 부여하기 위한 방안으로, 왁스 패턴의 표면에 직경 1 mm 내외의 bead를 도포한 다음 매몰하여 주조하게 되면 금속 bead를 얻을 수 있다. 이러한 방법은 주조체의 부피를 증가시켜 보다 많은 합금이 사용되며 저작 등의 하중을 받게 되면 금속 bead 부분이 파절되어 레진 탈락의 원인이 되며, 수리 또한 용이하지 않다.

주조체의 표면을 다이아몬드 바로 절삭하는 방법은 가장 손쉽게 macro한 요철을 얻을 수 있으나 강한 기계적 유지력을 얻기에는 적합하지 않다.

알루미나 분말을 주조체 표면에 샌드블라스팅하여 표면을 개질하는 방법은 금속-세라믹 수복물에서 널리 쓰이는 방법으로 기계적 유지력만으로는 강한 금속-레진 결합을 얻을 수 없고 화학적 결합과 병행하여 사용하여야 한다 (Cobb 등, 2000; Petridis 등 2004).

실리카 (silica, SiO₂) 분말을 이용한 샌드블라스팅 방법은 주조체의 표면에 요철

및 얇은 실리카 층을 형성하여 이 실리카 층을 실란 처리함으로써 기계적 및 화학적 유지력을 부여하는 방법이다. 이 방법은 최근 금속-레진 접착 시 가장 선호하는 방법이나 별도의 장치가 필요한 단점을 가지고 있다. 현재 사용 중인 제품으로는 Silicoater MD (Kulzer, Irvine, CA, U.S.A.), Rocatec Bonding System (3M ESPE, St.Paul, MN, U.S.A.), Kevloc system 등이 있다 (Watanabe 등, 1999).

주조체의 표면을 주석 (Sn)으로 코팅하는 방법은 주조체를 전해액에 담가 전류를 흘려주어 전해액 성분 중 주석이 주조체 표면에 코팅되는 방법이다. 보다 나은 결합력을 발휘하기 위해서는 주석 코팅에 앞서 표면 요철을 생성하기 위한 샌드블라스팅 과정이 필요하고 전기도금(electroplating)할 수 있는 별도의 장치를 구비하여야 한다.

화학적 결합은 모노머를 주조체 표면에 직접 도포하여 얻는 방법과 interfacial layer를 통하여 간접적으로 얻을 수 있는데 metal primer와 silane coupling agents를 이용하여 복합 레진의 유기반응기와 금속 표면의 무기물 간의 화학적 결합을 얻을 수 있다 (Petridis 등, 2004).

이에 대한 연구로 Taira와 Imai (1995)는 치과용 귀금속 합금에 가장 적합한 priming system에 대한 연구를 수행하였고, Watanabe 등 (1995)은 치과주조용 금 합금에 두 종의 metal primer를 도포하여 간접수복용 레진을 접착시킨 후 thermocycling하여 접착력의 감소 정도를 측정하였다. Petridis 등 (1999)의 연구에 의하면 54.2 wt% 금을 함유한 귀금속 합금에 금속-레진 접착 시스템을 적용하여 간접수복용 레진을 접착시켜 종래의 금속-세라믹 간의 결합력과 유사한 전단결합 강도를 얻었으며 티타늄 합금인 Ti-6Al-7Nb 합금 framework에 간접수복용 레진을 이용하여 veneering technique을 적용한 결과, 임상적으로 사용 가능한 수복물 제작이 가능하였다 (Matsumura 등, 2002).

이외에 ion-coating, 액상 갈륨-주석 (Ga-Sn) 합금 도포 및 metal primer 도포 등이 있다 (Watanabe 등, 1999).

다. *Silicoating system* (Ozcan 등, 1998)

Silicoating system을 이용하여 resin을 접착시키는 방법은 1980년대 후반에 독일에서 처음 출시되었다. 최초로 시판된 제품은 Silicoater[®] Classical (Heraeus-Kulzer)이고 1989년에 Rocatec[®] system (3M ESPE)이 출시되었다. Silicoating system은 제조사마다 공정상의 차이는 있으나 부착시키고자 하는 피부착물의 표면에 얇은 실리카 층을 생성시켜 주는 것이다.

1) Silicoater[®] Classical (Heraeus Kulzer, Germany)

Silicoater[®]는 1984년 Tiller 등에 의해 개발되었으며 금속에 비니어 레진을 접착시키기 위하여 연구되었다. 이 시스템의 개발로 인하여 기계적 유지력을 주기 위한 bead와 wire가 필요치 않게 되었으며, 비니어와 금속 사이의 미세누출도 없어졌다. 이 방법은 레진과 silane bonding agent 간에 충분한 결합력을 제공하기 위한 intermediate layer로 실리카 (SiOx) 층을 필요로 한다. 이 제품을 이용한 표면 처리 과정은 Table 1과 같다.

Table 1. The process of Silicoater[®] Classical

No.	Process	Method
1	Sandblasting	Aluminum oxide, 250 μ m; pressure: ≥ 0.4 MPa time: approximately 15 seconds
2	Rinsing	Siliclear: Air drying
3	Mounting	Positioning in the Silicoater apparatus
4	Conditioning	Siliflam: Approximately 5 minutes; flame proportion of air-propane 20:1 (air application 130 L/h; propane 6.5 L/h for approximately 4 minutes; cooling down in air)
5	Silanization	Silicoup A and B: Drying for approximately 4 minutes
6	Coating	Dentacolor Opaque: 90 seconds polymerization in Dentacolor XS apparatus

이 테크닉의 단점은 고가이고, 주조체 표면에 화염을 조사하여 실리카 층을 얻게 되는데 화염 조사 시 화염의 불균일한 분포로 인하여 화학적으로 불안정한 실리카 층이 생성된다. 또한 제작부터 환자에게 장착하는 데까지 약 2-7 일이 소요되며, 제작 과정 중 실리카 층이 오염되지 않도록 주의하여야 한다.

2) Silicoater[®] MD (Heraeus Kulzer, Germany)

Silicoater[®] MD (Metal dotted)는 이전 제품인 Silicoater[™] Classical의 문제점이 개선된 새로운 제품이다. 이 새로운 테크닉은 주조체 표면에 실리카 층을 생성시키기 위한 특수한 장치를 필요로 한다. 이전 제품에 비하여 균일한 화염을 발생시켜 온도를 정밀하게 조절함으로써 보다 나은 액상 실리카 (SiOx)를 코팅할 수 있다. 이 제품을 이용한 표면처리 과정은 Table 2와 같다.

Table 2. The process of Silicoater[®] MD

No.	Process	Method
1	Sandblasting	Aluminum oxide, 250 μ m; pressure: \geq 0.4 MPa time: approximately 15 seconds
2	Rinsing	Siliclean: Air drying
3	Conditioning	Brushing a thin layer of Sililink; sample positioning in the middle of the apparatus; 2 minutes of cooling down
4	Silanization	Coating with Siliseal; drying for 2 minutes
5	Coating	Dentacolor Opaquer: Polymerization in Dentacolor XS for 90 seconds

이 시스템은 기존 방식의 문제점인 인위적인 화염 조절을 제거하였다. 이 테크닉의 원리는 규산염과 waterproof bond를 형성하는 크롬 (Cr)을 이용한 것으로, 250 °C 이상의 온도에서 생성되는 크롬의 복잡한 화학작용에 의해 얻어진다. 이와 유사한 waterproof bond는 통상적으로 사용하고 있는 치과용 합금 성분인 동(Cu), 기타 금속 및 그 산화물에 의해서도 생성된다.

3) Kevloc[®] AC (Heraeus Kulzer, Germany)

Kevloc[®] AC는 1995년에 소개된 새로운 시스템으로, 화학적 결합 및 기계적 결합을 동시에 얻을 수 있다. 이 시스템은 합금과 레진 비니어의 접착 및 인레이, 온레이와 임플란트 상부 보철물에 적용할 수 있다.

원래 Kevloc[™] system은 치과용 합금의 표면에 레진 인레이를 접착시키기 위하여 고안되었다. Kevloc[™] system의 특징은 결합층을 활성화시키기 위해서는 챔버 안에서 열을 흡수하여야 한다는 것이다. 이 제품을 이용한 표면처리 과정은 Table 3과 같다.

Table 3. The process of Kevloc[®] AC

No.	Process	Method
1	Sandblasting	Aluminum Oxide, 110 μ m; pressure: 0.2 MPa
2	Coating	Kevloc-Primer: Applied and dried for 1 to 2 minutes
3	Activation	Kevloc Bond in Kevloc AC for 8 minutes; cooling down for 5 minutes
4	Polymerization	Dentacolor Opaquer or Artglass in thin layers, in Dentacolor XS for 90 seconds

4) Siloc[®] (Heraeus Kulzer, Germany)

Siloc[®] system을 이용한 표면처리 방법은 Table 4와 같다.

Table 4. The process of Siloc[®]

No.	Process	Method
1	Sandblasting	Aluminum oxide, 250 μ m; drying with oil-free air at 0.3 MPa
2	Conditioning	Siloc: Applied and dried for 2 minutes
3	Activation	In Siloc apparatus; cooling down for 4 minutes
4	Bonding	Siloc-Bond: Applied and dried for 5 minutes
5	Polymerization	Dentacolor Opaque: Polymerization in the light unit Dentacolor XS for 90 seconds

5) Rocatec[®] (3M ESPE, U.S.A.)

1989년에 소개된 Rocatec[®] system은 새로운 형태의 아크릴릭 레진과 금속을 결합시키는 시스템이다. 이 시스템의 원리는 샌드블라스팅 방법으로 마찰에 의하여 실리카 층을 적용하는 것이다. 이 제품을 이용한 표면처리 과정은 Table 5와 같다.

Table 5. The process of Rocatec[®]

No.	Process	Method
1	Sandblasting	Rocatec Pre in Rocatector; pressure: 0.25 MPa
2	Conditioning	Rocatec Plus in Rocatector; pressure: 0.25 MPa distance: 1 cm from the surface time: approximately 13 sec/cm ²
3	Silanization	ESPE-Sil: Drying time, 5 minutes
4	Coating	VisioGem of Sinfony Opaquer

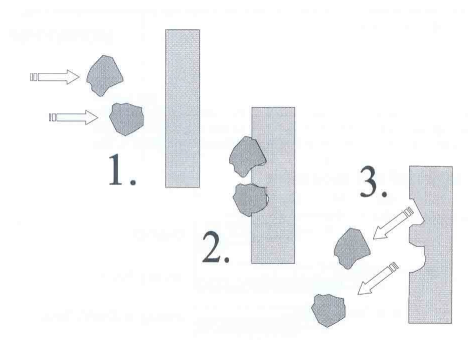


Fig. 1. Micro-sandblasting by Rocatec® Pre.

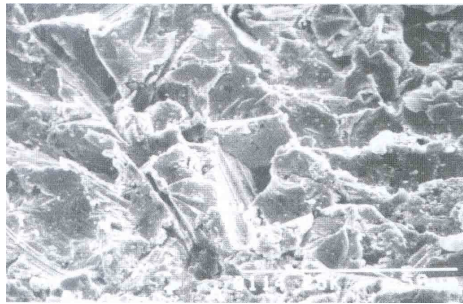


Fig. 2. Surface morphology after micro-sandblasting by Rocatec® Pre.

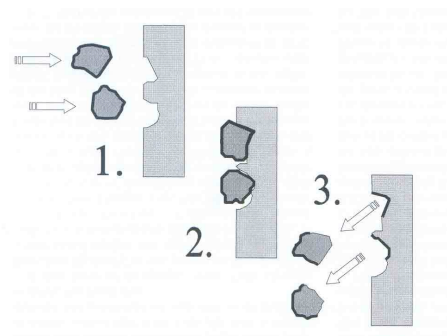


Fig. 3. Micro-sandblasting by Rocatec® Plus.



Fig. 4. Surface morphology after micro-sandblasting by Rocatec[®] Plus.

이 시스템을 이용한 표면처리 과정을 살펴보면, 먼저 Fig. 1에서 보는 바와 같이 금속 표면을 알루미늄으로 샌드블라스팅하여 Fig. 2와 같은 표면 요철을 생성시킨다. 그 다음 Fig. 3과 같이 실리카가 코팅된 알루미나 샌드를 이용하여 요철이 형성된 표면에 샌드블라스팅하면 표면에 실리카 층을 얻을 수 있다 (Fig. 4).

이 시스템의 특별한 장점은 육안으로 확인할 수 있을 정도로 빠르고 정확하게 실리카 층이 코팅된다는 것이고 가열을 하거나 화염을 조사하지 않는 특징을 가지고 있다. 또한 잔여 아크릴릭 레진을 제거하지 않고 파손부위를 손쉽게 수리할 수 있다. 이 시스템은 각기 다른 치과용 재료를 접착시키는데 이용되고 있으며, 재료에 상관없이 사용이 가능하나 왁스, 탄성체 및 자연치에는 사용할 수 없다.

라. Silanization (실란처리)

위에서 언급한 silicoating 처리에 따라 생성된 실리카 층에 직접적으로 레진을 접착할 수 없다. 실리카 층의 무기성분과 레진의 유기성분을 결합시키기 위해서는 두 성분과 결합이 가능한 물질을 실리카 층에 도포하여 반응기를 생성시켜야 한다. 이 물질을 실란 (silane)이라 하고 이러한 반응을 silanization이라 한다.

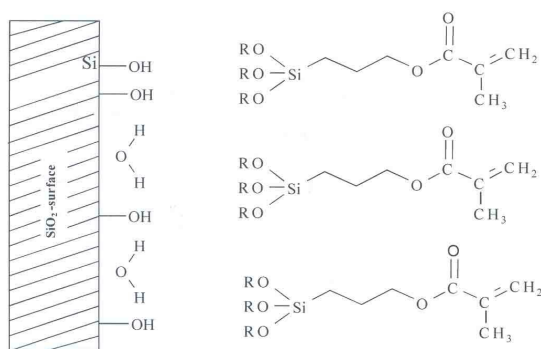


Fig. 5. Silicate surface and silane.

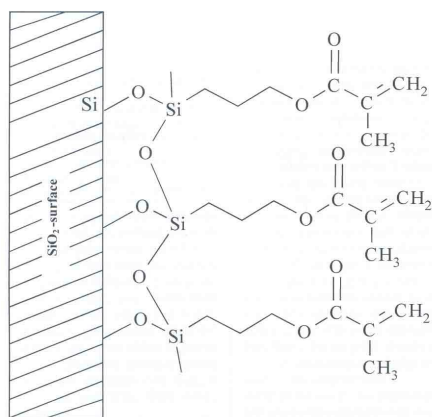


Fig. 6. Silanization between silicated surface and silane.

Silane은 이중분자 (dual molecule)로 한쪽 끝은 실리카 처리된 표면과 반응하고 다른 한쪽은 이중결합 부위인 레진의 메타크릴레이트기와 반응한다 (Fig. 5). 즉 실리카 층의 SiO_x 와 실란의 알콕시기 (alkoxy group, RO-)가 결합하여 알코올기가 분리되고 Si-O-Si 결합이 이루어 진다 (Fig. 6).

마. 합금원소의 성질

금 (Au)은 면심입방구조 (face centered cubic, f.c.c.)를 가지고 있으며 격자상수는 $a=4.07864 \text{ \AA}$, 원자반경은 1.44 \AA 이다. 비중이 19.3 g/cm^3 이고 융점은 $1,063 \text{ }^\circ\text{C}$ 이다. 다른 금속보다 전연성이 우수하여 10^{-6} cm 두께의 박으로 또는 1 g 을 $2,000 \text{ m}$ 길이의 선으로 가공할 수 있다. 상온에서 왕수 외에는 거의 침식되지 않고 또 산화되지 않는다.

백금 (Pt)은 회백색의 면심입방구조 (f.c.c.)이며 격자상수는 $a=3.9235 \text{ \AA}$, 원자반경은 1.39 \AA 이다., 비중이 21.4 g/cm^3 , 융점은 $1,769 \text{ }^\circ\text{C}$ 로 고온이다. 내식성이 우수하고 순백금에는 보통 1 % 정도의 이리듐 (Ir)을 함유하고 있다. 백금은 산화는 되지 않으나 인 (P), 황 (S), 규소 (Si) 등의 알칼리, 알칼리토 금속의 염류에는 침식된다.

팔라듐 (Pd)은 은백색의 백금족원소로 백금광, 금광, 은광에 함유되어 있다. 결정구조는 면심입방구조 (f.c.c.)이고 격자상수는 $a=3.8902 \text{ \AA}$, 원자반경은 1.37 \AA 이다. 비중은 12.02 g/cm^3 이고 융점은 $1,552 \text{ }^\circ\text{C}$ 이다. 화학적 성질은 백금과 비슷하지만, 산에 대한 저항성은 백금속 원소 중에서 가장 낮고 가열하면 다량의 수소기체를 흡수한다.

실리콘 (Si)은 주기율표상의 IV족 원소로 금속이 아닌 비금속원소이다. 천연상태에서 유리된 상태로 산출되지만 대개 산화물 혹은 염화물 상태이다. 지각 성분 주성분으로 산소와 결합하여 실리카 형태로 다량 존재한다. 무정형의 실리카를 마그네슘 (Mg)으로 환원시켜 순 실리콘을 얻을 수 있다. 결정구조는 diamond cubic 구조를 가지고 있으며, 원자반경은 1.17 \AA 이고 융점은 $1,414 \text{ }^\circ\text{C}$, 밀도는 2.33 g/cm^3 이다.

합금 원소 간의 이원계 상태도를 살펴보면, 금과 백금은 전 조성에서 고용체를 형성하는 전용고용체형 상태도(Fig. 7)임을 알 수 있는데, 이는 금과 백금이 결정구조가 동일하고 원자반경이 유사한 특성을 가지고 있기 때문이다.

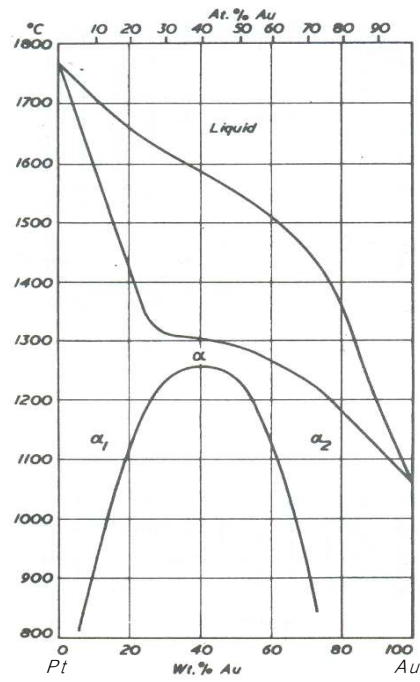


Fig. 7. Phase diagram of Pt-Au binary alloy (Brandes, Brook, 1992).

금과 팔라듐 합금의 이원계 상태도를 Fig. 8에 나타내었다. Au-Pt 상태도와 마찬가지로 전을고용체를 형성함을 알 수 있다.

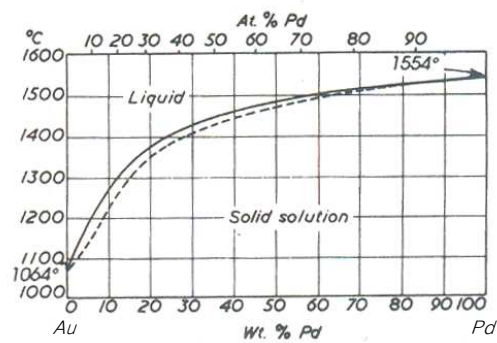


Fig. 8. Phase diagram of Au-Pd binary alloy (Brandes, Brook, 1992).

다음은 금-실리콘 이원계 상태도이다 (Fig. 9). 상태도에서 보는 바와 같이 금과 실리콘은 공정반응 (eutectic reaction)을 형성하며 이 반응에서 금에 대한 실리콘의 고용 한도는 2.45 wt%이고 온도는 363 °C이다. 즉 금에 실리콘이 첨가됨에 따라 합금의 융점이 1,063 °C (0.0wt% Si)에서 363 °C (2.45wt% Si)까지 급격히 하락한다.

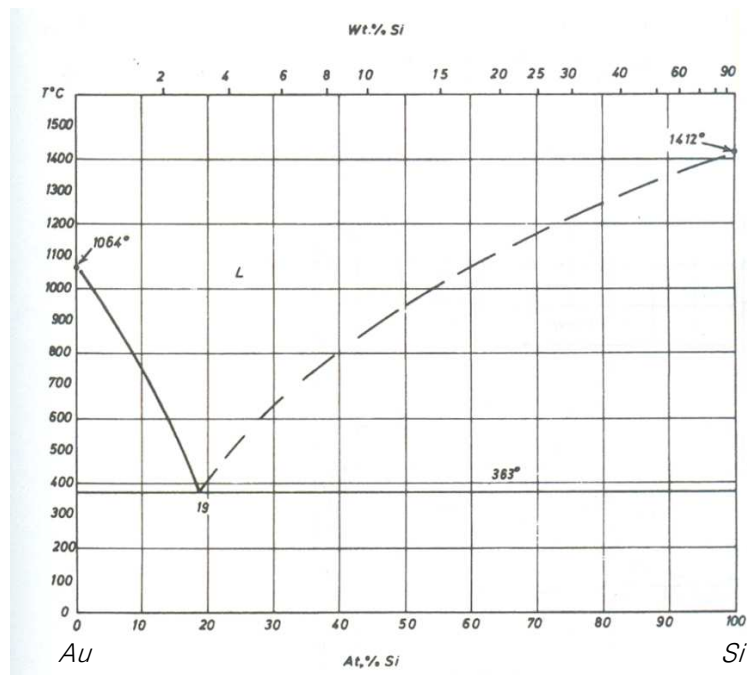


Fig. 9. Phase diagram of Au-Si binary alloy (Brandes, Brook, 1992).

합금 원소 중 백금과 실리콘 이원합금계 상태도를 살펴보면, 백금과 실리콘은 백금 함량이 높은 부분에서 다수의 금속간화합물 (intermetallic compound)을 형성함을 알 수 있다. 원자비 50 : 50에서 PtSi 금속간화합물을 형성하고, 조성비에 따라 Pt_6Si_5 , Pt_8Si , Pt_7Si_3 , Pt_3Si 등을 형성한다. 전 조성영역은 세 부분으로 나뉘어 있으며 각각에 공정반응이 존재한다 (Fig. 10).

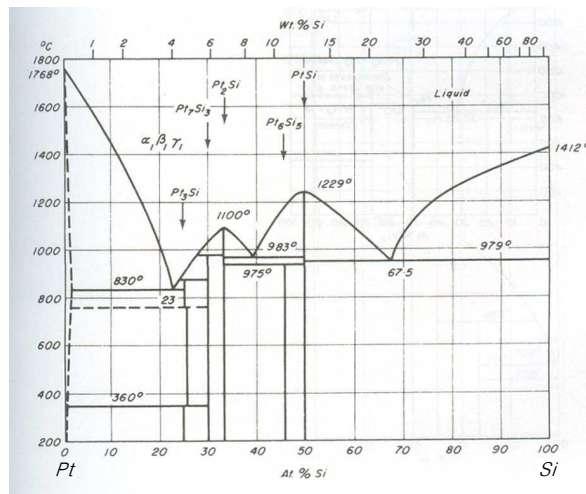


Fig. 10. Phase diagram of Pt-Si binary alloy (Brandes, Brook, 1992).

팔라듐-실리콘 이원계 합금에서도 Pt-Si 이원계와 유사한 형태를 나타내는데, 팔라듐이 많은 영역에서 $PdSi$, Pd_2Si , Pd_3Si 의 금속간화합물이 관찰된다. 또한 세 공정반응을 나타내고 있다 (Fig. 11).

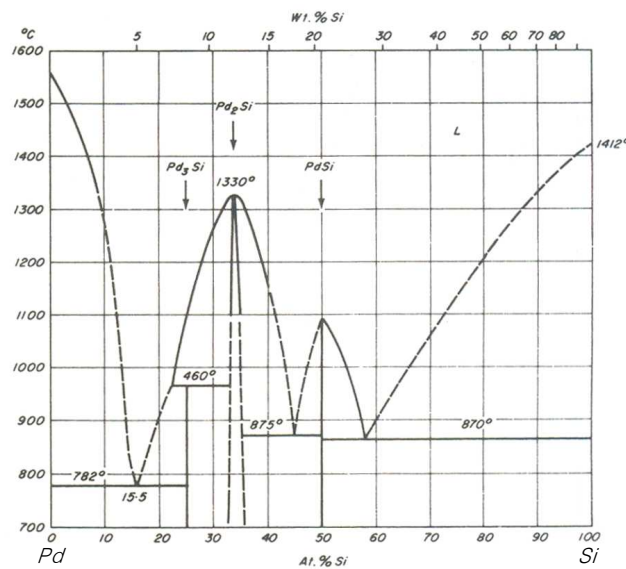


Fig. 11. Phase diagram of Pd-Si binary alloy (Brandes, Brook, 1992).

2. 연구배경

현재 우리나라는 사회 구성원의 고령화로 인한 보철 수요가 증가하고 있으며, 생활수준의 향상으로 인하여 심미수복에 대한 환자의 욕구가 늘어나고 있다. 심미수복의 대표적 재료인 세라믹은 치아와 유사한 심미성을 부여할 수 있다는 장점을 가지고 있지만 제작과정이 복잡하고 고온에서 작업이 이루어져야 한다. 또한 고가의 장비가 필요하고, 작업의 난이도가 높으며, 높은 정도로 인한 자연 치아의 교모를 초래하는 등 많은 단점을 가지고 있다. 특히 세라믹 고유의 취성으로 인하여 파절이 일어나는 경우가 많은데 이 경우 파절 부위에 대한 세라믹을 이용한 재수복은 불가능하며 복합 레진을 이용한 재수복도 용이하지 못하고, 재수복 후의 내구성에 문제가 있다.

이에 반하여 심미적 수복 재료의 하나인 복합 레진은 심미적으로는 세라믹보다 떨어지나 많은 연구 개발로 인하여 세라믹과 유사한 심미성을 가지게 되었으며, 세라믹보다 치아와의 물리적 및 기계적 적합성이 우수하여 세라믹의 단점을 보완할 수 있는 장점을 가지고 있다. 이러한 복합레진을 이용한 심미수복은 전치부 심미 수복, 인레이, 온레이 등의 한정적 공간에 대한 수복은 가능하나 강도가 낮아 복합 레진 단독으로 단일관 이상의 수복물을 제작하기에는 문제가 있다.

이 문제를 해결하고자 구강 내에서 직접 수복하는 방식이 아닌 기공과정을 통하여 수복물을 제작하는 간접수복용 레진이 사용되고 있다. 복합 레진을 이용한 구강 내 직접 수복의 경우, 중합 방식으로 자가중합 또는 광중합만을 적용하는데 비하여, 간접수복용 레진을 이용하여 수복물을 제작하게 되면, 중합율이 향상되고 수복물 내 기포가 제거되며 중합 수축에 따른 문제점이 해결되어 높은 강도의 수복물을 얻을 수 있다. 또한 금속-세라믹 수복물과 유사한 방법으로 금속 coping 위에 간접수복용 레진을 접착시켜 단일관 등의 수복물 제작도 가능하리라 생각된다.

금속 코핑 위에 복합 레진으로 심미 수복이 가능하지만, 이때는 금속과 레진의

결합력이 낮아 사용상 문제가 있다. 많은 연구자에 의해 금속과 복합 레진의 기계적, 화학적 결합이 되는 상품이 공급되고 있으나, 이는 특수한 장비를 이용하여야 하는 번거로움과 장비 구입의 투자가 필요하다.

그렇다면, 복합레진과 금속을 결합시키기 위한 특수한 장비가 필요하지 않고, 복합 레진의 장점을 충분히 발휘하여 보철 치료에 활용한다면 새로운 심미적 수복 방법으로 각광 받을 것이라 판단된다.

이에 저자는 합금에 규소를 직접 첨가하여 합금화시키고, 통법의 주조나 열처리를 통해 산화막을 형성시켜 이를 표면처리 기법과 silane 도포 및 metal primer 도포 등을 통한 일련의 임상적 방법을 통해 금속과 간접수복용 레진의 결합이 가능한지를 연구하고자 하는 바이다.

II. 연구재료 및 방법

1. 연구재료

가. 합금설계

본 연구는 현재 국내시장에서 시판 중인 금 함량 68 %의 Type IV 치과용 귀금속합금을 최종 개발목표 (Table 6)로 하여 그 첨가되는 원소 중 산화막 생성에 영향을 주는 은 (Ag), 동 (Cu), 아연 (Zn) 및 미량원소를 제거한 상태인 Au-Pt-Pd 삼원계 상태에 실리콘 함량을 변화시켜 합금을 설계하였다.

Table 6. Final alloy composition based on this study

Element	Content (wt%)
Au	68.00 \pm 1.00
Pt	4.50 \pm 0.5
Pd	2.00 \pm 0.5
Ag	13.00 \pm 1.00
Cu, Zn, Ir etc.	12.50 \pm 1.00
Si	undecided

본 연구에서 실리콘의 함량을 0.00-0.54 wt% (0.00-4.23 at%)까지 변화시켜 첨가하였고, 첨가된 실리콘 양만큼을 각 성분원소 첨가량에서 비례하게 축소하였다. 실리콘을 첨가하지 않은 SI 00을 대조군으로 하고 실리콘 첨가량에 따라 SI 05 (0.07 wt% Si), SI 10 (0.13 wt% Si), SI 20 (0.27 wt% Si), SI 40 (0.54 wt% Si) 합금을 실험군으로 설계하였다. 각 합금의 조성은 Table 7과 같다.

Table 7. Element contents of each alloy

Code	Ratio	Element			
		Au	Pt	Pd	Si
SI 00	wt%	91.27	6.04	2.68	0.00
	at%	90.35	5.38	4.27	0.00
SI 05	wt%	91.21	6.03	2.68	0.06
	at%	89.85	5.35	4.24	0.54
SI 10	wt%	91.15	6.03	2.68	0.13
	at%	89.36	5.32	4.22	1.09
SI 20	wt%	91.03	6.02	2.67	0.27
	at%	88.40	5.26	4.17	2.16
SI 40	wt%	90.78	6.00	2.67	0.54
	at%	86.52	5.15	4.08	4.23

또한 각 합금원소에 미량 존재하는 불순물의 영향을 최소화하기 위하여 금 및 실리콘은 99.99 % 이상의 순도를 가진 제품을 사용하였고 백금 및 팔라듐은 99.95 % 이상의 제품을 사용하였다. 본 연구에서 사용한 합금원소는 Table 8과 같다.

Table 8. The list of raw materials

Element	Manufacturer (Nation)	Purity (%)	Lot No.
Au	LS Nikko Copper (Korea)	99.99	06125W2087 07024W3006
Pt	LS Nikko Copper (Korea)	99.95	061124
Pd	Korea Zinc (Korea)	99.95	0508-32
Si	Kojundo Chemical Laboratory (Japan)	99.99	153982

나. 합금용해

용해는 진공아크 용해장치 (Arc Melting Furnace, Samhan Vacuum Development Co., Ltd.)를 이용하여 실시하였고, 용해 중 기체 흡수 및 불순물 혼입에 의한 합금의 오염을 방지하기 위하여 7.5×10^{-3} torr 까지 진공배기한 후 용해하였다. 균일한 성분의 합금을 얻기 위하여 주괴 (ingot)를 상하로 뒤집어서 5회 반복 용해를 실시하였다. Fig. 12는 연구에 사용된 진공아크 용해장치의 개략도이다.

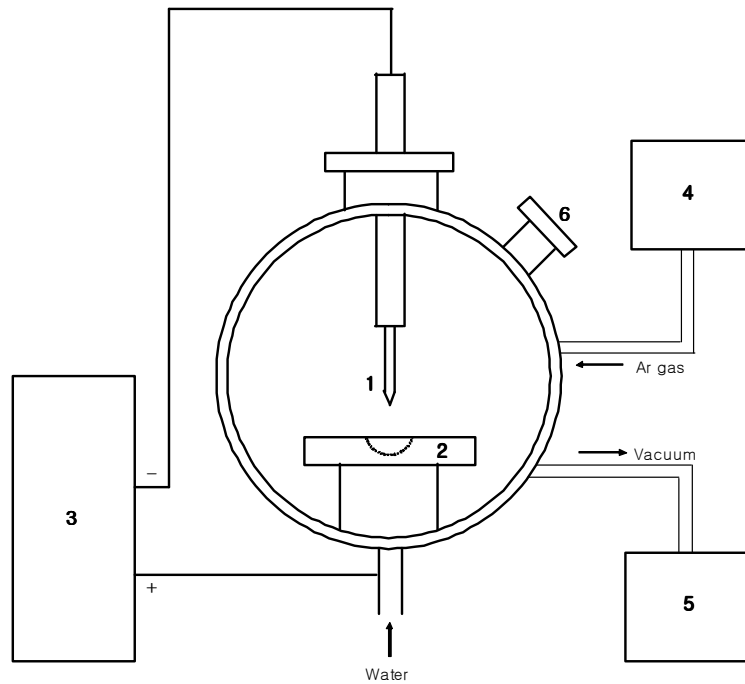


Fig. 12. Schematic diagram of the arc melting furnace.

- | | | |
|--------------|----------------|-----------------|
| 1. Arc probe | 2. Cu hearth | 3. Power supply |
| 4. Gas bombe | 5. Vacuum pump | 6. View port |

다. 균질화 열처리

용해 주조된 합금의 미시적인 조성 불균일 해소와 다음 공정인 압연공정의 편이를 위하여 전기로 (Electrical Furnace, Therm-Vac Co., Ltd.)에 장입한 다음, 800 °C 에서 72 시간 동안 균질화열처리를 시행하였다.

라. 압연

성분분석을 위한 판형 시편을 얻기 위하여 균질화 열처리를 시행한 주괴를 압연기 (Roller, Taehung Precision Co., Ltd)를 이용하여 직경 30 mm 이상이 되도록 압연을 실시하여 주괴를 두께 약 1 mm의 판재 (sheet)로 가공하였다.

마. 샌드블라스팅

압연가공한 금속판을 이용하여 투입성분에 대한 성분분석을 실시한 다음, 간접 수복용 레진과의 결합력 평가를 위하여 그 중 한 면을 53-74 μm 알루미나 입자를 이용하여 4 kg/cm² 의 압력으로 금속판에서 10 mm 거리에서 전체적으로 균일하게 샌드블라스팅 하였다.

바. 산화처리

표면에 산화층을 생성시키기 위하여 전기로를 이용하여 800 °C, 대기 중에서 1 시간 동안 산화처리를 실시하였다.

사. 레진과의 결합력 평가

레진과의 결합력 평가를 위한 시편 제작에 사용한 재료는 다음과 같다 (Table 9).

Table 9. Description of materials used in this study

Material	Product	Lot No.	Manufacturer
Silane	PORCELAIN PRIMER	0600005719	BISCO, IL, U.S.A.
Bonding agent	ONE-STEP	0700000309	BISCO, IL, U.S.A.
Bonding resin	TESCERAFLO	0600003468	BISCO, IL, U.S.A.
Opaque resin	TESCERA Opaque powder	-	BISCO, IL, U.S.A.
	OPAQUER/SCULPTING RESIN	0700000208	BISCO, IL, U.S.A.
Body resin	BODY A2	0700003104	BISCO, IL, U.S.A.

2. 연구방법

가. 성분분석

용해 및 산화 처리 전 후의 투입 원소의 함량 및 성분의 변화를 측정하기 위하여 X-선 형광분석장치 (ZSX Primus-II, Rigaku, Tokyo, Japan)를 이용하였다. 성분분석은 시편의 전 부분에 X-선을 조사하는 방식인 반정량법과 시편의 일부분을 무작위로 선택하여 측정하는 point mapping을 실시하였다. point mapping은 서로 다른 3곳의 성분을 측정하였다. 그리고 산화에 따른 성분 변화를 알아보기 위하여 반정량법과 point mapping법을 병행하여 실시하였고 투입 성분 외에 산소 (O_2)에 대하여서도 분석을 실시하였다.

나. 표면관찰

산화 전 후의 표면 산화막 생성 여부 및 표면 상태의 변화는 주사전자현미경 (H-3200H, Hitachi, Tokyo, Japan)을 이용하여 관찰하였다. 산화막 생성 부위를 관찰하기 위하여 배율을 500, 1,000, 3,000, 5,000 배로 변화시켜 실리콘 첨가에 따른 산화막의 생성 여부와 첨가량 변화에 따른 산화막 증감을 관찰하였다.

다. 미세조직 관찰

실리콘 첨가에 따른 미세조직을 관찰하기 위하여 균질화 열처리를 시행한 시편의 표면을 SiC abrasive paper를 이용하여 조연마한 다음, 3 μm 와 1 μm diamond suspension으로 경면 연마하였다. 부식액은 10% potassium cyanide (KCN), 10% ammonium persulfate ($(NH_4)_2S_2O_8$) 용액을 사용하였고 Image Analyzer (microimaging, Carl Zeiss, Gottingen, German)를 이용하여 200배의 배율로 관찰하였다.

라. 산화막 성분분석

산화처리에 의해 생성된 산화막 성분을 측정하기 위하여 X-ray Diffractometer (XRD, Dmax Rint 240, Rigaku, Tokyo, Japan)를 이용하여 산화 처리 후 생성된 성분의 상을 관찰하였다. 동 (Cu) 타겟에서 발생하는 Cu K α 선 ($\lambda=1.5406$ nm)을 이용하였으며, 스캔 범위는 0 - 90 ° 로 하였고, 분당 4 °의 속도로 측정하였다.

또한, 표면생성물을 주사전자현미경 (Scanning Eletron Microscope, SEM)으로 관찰한 후 생성물의 성분을 알아보기 위하여 EDS (Energy Dispersive Spectrometer, Kevex Superdry, Kevex, Valencia, U.S.A.)를 이용하여 합금원소 및 산소 (O₂)에 대하여 line scanning을 실시하였다.

마. 밀도측정

제조된 합금의 밀도를 분석저울 (Analytical balance, XS105, Mettler-Toledo, Greifensee, Switzerland)에 밀도측정용 키트를 장착하여 측정하였다. 총 7 회 측정을 실시하였고 가장 큰 측정치와 가장 작은 측정치를 제외한 5 회 결과치를 이용하여 평균 및 표준편차를 산출하였다.

바. 미세경도 측정

실리콘 첨가량에 따른 표면경도의 변화를 알아보기 위하여 산화 처리 후 표면 경도를 미세경도시험기 (HVM-II, Shimadzu, Tokyo, Japan)를 이용하여 측정하였다. 500 g의 하중을 15 초간 가한 후 압흔을 400 배로 관찰하였고, 압흔 대각선의 x축과 y축 길이를 측정하여 경도를 산출하였다. 시험은 측정 부위를 달리하여 총 7 회 측정을 실시하였고 가장 큰 측정치와 가장 작은 측정치를 제외한 5 회 결과치를 이용하여 평균 및 표준편차를 산출하였다.

사. 레진과의 접착력 평가

시중에 간접수복용 레진으로 시판 중인 Tecera system (Bisco, Schaumberg, U.S.A.)을 이용하여 레진과 금속 간의 결합력 측정을 위한 시편을 제작하였다. 각 합금별로 7 개의 결합력 측정 시편을 접착하였고 시편크기는 직경 7 mm, 길이 10 mm 크기로 제작하였다. 시편 제작 과정은 다음과 같다.

- 1) 주괴를 압연기를 이용하여 두께 약 0.7 mm로 압연
- 2) 표면을 53-74 μm 알루미나 입자를 이용하여 4 kg/cm²의 압력으로 샌드블라스팅
- 3) 800 °C에서 1 시간 동안 산화처리
- 4) 실란도포 후 수세, 건조
- 5) ONE-STEP[®] 도포 후 건조, 20 초간 광중합
- 6) TESCERAFLO[®] 얇게 도포 후 30초간 광중합
- 7) Opaque resin을 얇게 도포 후 20 초간 광중합
- 8) Opaque resin을 2차 도포 후 20 초간 광중합
- 9) ONE-STEP[®] 도포 후 건조, 20 초간 광중합
- 10) Body (A2 shade) composite resin build-up
- 11) 25 분간 열중합
- 12) 상온까지 서냉

레진과의 결합력 측정을 위하여 샌드블라스팅과 산화처리를 실시한 합금 표면에 두께 50 μm , 직경 12 mm, 내부천공 직경 6 mm인 원형테이프를 이용하여 접착부위 주위를 차단하였다. 그 후 실란 처리한 후 bonding resin을 도포한 다음 opaque resin을 축성하여 광중합 및 열중합을 실시하였다. 그리고 그 위에 body resin을 축성한 후 광중합 및 열중합을 실시하였다. Fig. 13은 접착력 평가를 위해 제조된 시편의 단면도이다.

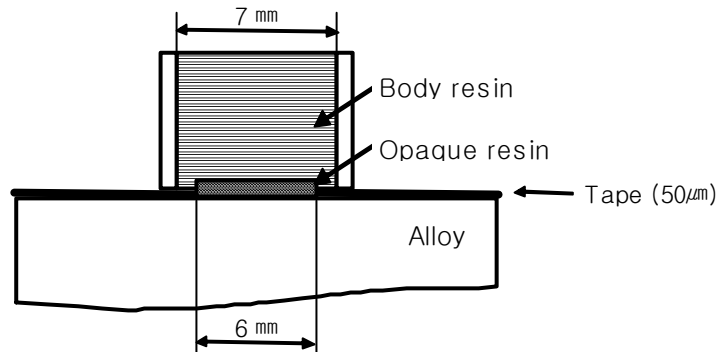


Fig. 13. Preparation of specimen for shear bond strength test.

레진과의 접착력 평가는 만능시험기 (Universal Testing Machine, UTM, Instron 3366, Norwood, MA, U.S.A.)를 이용하여 접착물이 떨어져 나올 때까지 하중을 가하였다 (Fig. 14). 측정된 하중 (N)을 접착부의 단면적으로 나누어 전단 접착강도 (shear bond strength)를 계산하였으며, 7 개의 시편 중 최대값과 최소값을 제외한 5 개 결과를 이용하여 평균 및 표준편차를 구하였다.

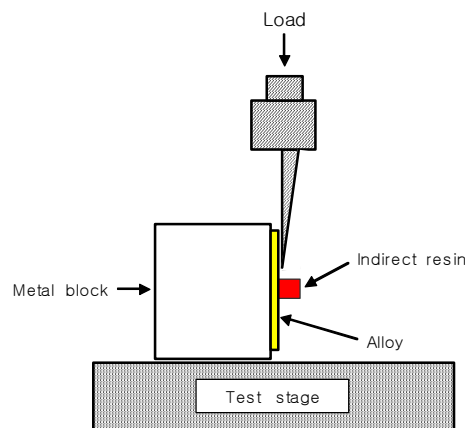


Fig. 14. Assembly to determine shear bond strength.

아. 통계처리

본 연구에서 시행한 미세경도와 금속-레진 전단결합강도의 유의성 검정을 위하여 oneway ANOVA 통계방법을 이용하여 통계처리하였고, 사후검정법으로 Tukey grouping을 사용하였다. 모든 통계처리는 95% 이상의 유의수준에서 검정되었다.

Ⅲ. 결 과

1. 합금제조

진공 아크 용해장치로 용해를 실시하여 직경 25 mm 버튼 형태의 주괴를 얻었고 800 ℃ 대기 중에서 1시간 균질화 열처리를 실시한 결과, Fig. 15와 같은 주조체를 얻었다. 대기 중에서 균질화 열처리를 실시하였으나 실리콘을 제외한 합금원소가 귀금속이기 때문에 열처리에 따른 표면 스케일은 시판 중인 치과용 합금과 비교하여 상대적으로 적게 생성되었고 투입 성분의 불균일한 분포에 의한 편석도 관찰되지 않았다. 그리고 SI 20 실험군 및 SI 40 실험군에서 표면에 결정립 및 결정립계를 관찰할 수 있었다.

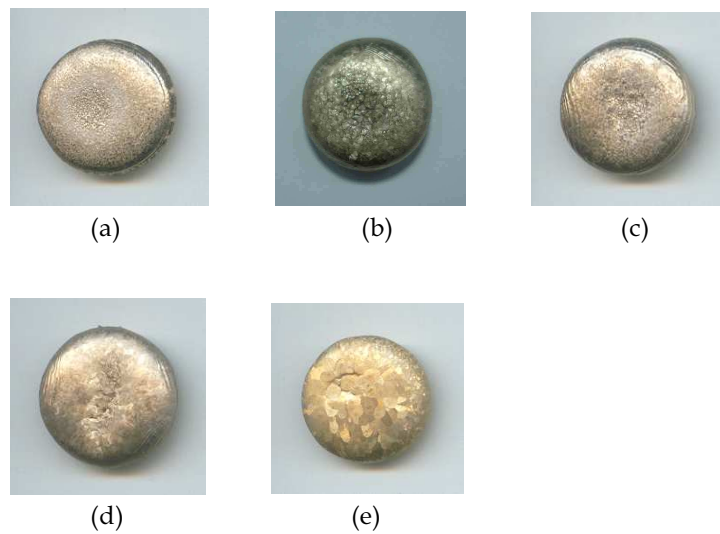


Fig. 15. Photographs of ingot after heat treatment for homogenization.

(a) SI 00 (b) SI 05 (c) SI 10 (d) SI 20 (e) SI 40

2. 성분분석

제조된 합금의 투입원소에 대한 산화 전 성분 분석 결과는 Table 10과 같다. 성분 분석은 4 가지 투입원자재에 대하여 point mapping법을 이용하여 각기 다른 세 지점의 성분을 측정하여 평균값을 산출하였다. Table 10에서 보는 바와 같이 SI 00에서 SI 40으로 갈수록 금, 백금, 팔라듐 함량은 감소하였고 실리콘 함량은 증가함을 알 수 있었다. 금, 백금에 대한 결과에서 투입된 함량에 비하여 금 함량이 높고 백금의 함량이 낮게 나왔다.

Table 10. Chemical compositions of Au-Pt-Pd-Si alloy in this study(n=3).

Code	Element (wt%)			
	Au	Pt	Pd	Si
SI 00	92.25 \pm 0.83	5.66 \pm 0.44	3.12 \pm 0.08	0.18 \pm 0.02
SI 05	91.92 \pm 1.20	5.24 \pm 0.25	2.91 \pm 0.19	0.26 \pm 0.01
SI 10	91.80 \pm 0.71	4.92 \pm 0.19	2.62 \pm 0.20	0.27 \pm 0.01
SI 20	91.69 \pm 0.05	4.91 \pm 0.07	2.57 \pm 0.04	0.43 \pm 0.01
SI 40	91.14 \pm 0.94	4.88 \pm 0.05	2.55 \pm 0.02	0.59 \pm 0.05

Fig. 16은 산화 전 각 합금의 실리콘 함량을 나타낸 그래프이다. 측정 방법을 달리하여 반정량법 (semi-quantitative)과 point mapping법으로 측정한 결과를 투입합량과 비교하여 도시하였다. 실리콘 투입량이 증가함에 따라 두 가지 방법으로 측정한 결과 모두에서 실리콘 함량이 증가함을 나타내었다.

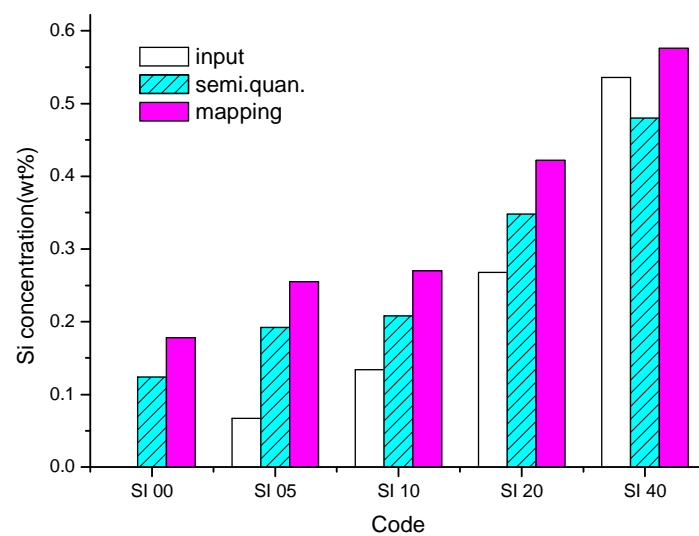


Fig. 16. Si concentration (wt%) of rolled surface before oxidation compared with input Si (wt%).

(input : input percentage, semi. quan. : semi-quantitative, mapping : point mapping)

산화 전 · 후의 실리콘 함량의 변화를 반정량법 (semi-quantitative)법으로 측정한 결과를 Fig. 17에 나타내었다. 산화 전과 비교하여 산화처리 후 SI 40 실험군을 제외한 실험군에서 실리콘 함량이 증가하였으나 SI 40 실험군에서는 산화 전에 비하여 감소하는 경향을 나타내었다.

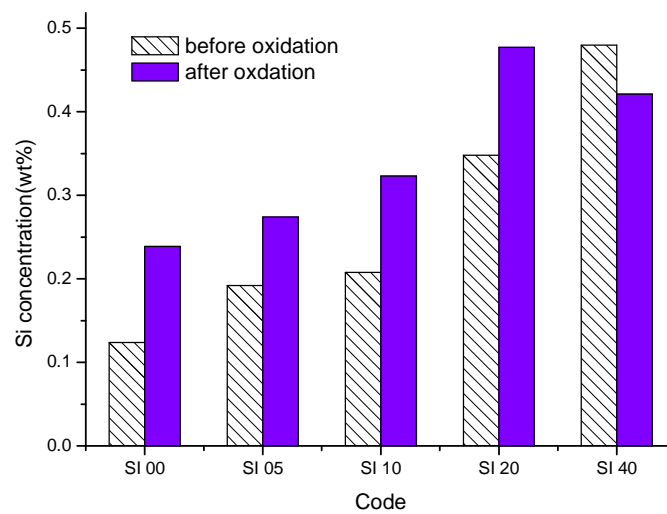


Fig. 17. Si concentration of rolled surfaces before and after oxidation.

Fig. 18은 산화처리 전·후의 각 시편의 실리콘 농도 변화를 반정량법 (semi-quantitative)과 point mapping법으로 측정한 결과를 비교하여 나타내었다. 모든 실험군에서 두 가지 측정 방법에 따른 결과가 일치하는 것으로 나타났다.

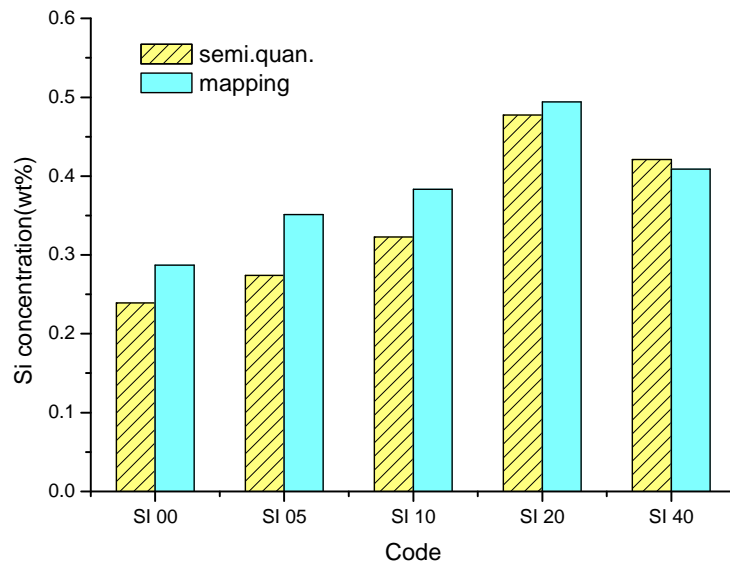


Fig. 18. Si concentration of rolled surfaces after oxidation compared with mapping method.

(semi. quan. : semi-quantitative, mapping : point mapping)

3. 표면관찰

압연면의 산화 전·후의 표면 상태를 살펴보면 실리콘을 첨가한 실험군에서는 SI 00 대조군에서 관찰할 수 없었던 표면 생성물을 관찰할 수 있었다 (Fig. 19). 또한 이 생성물이 실리콘 함량이 증가함에 따라 증가하였고 SI 40 실험군에서는 표면 전체에서 생성물을 관찰할 수 있었다 (Fig. 20).

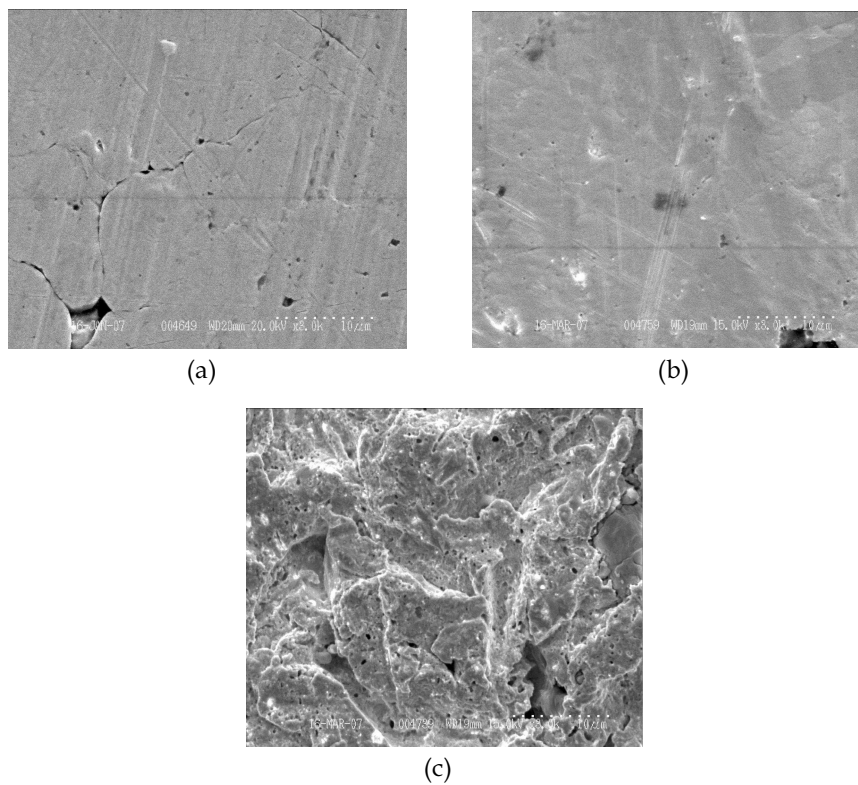
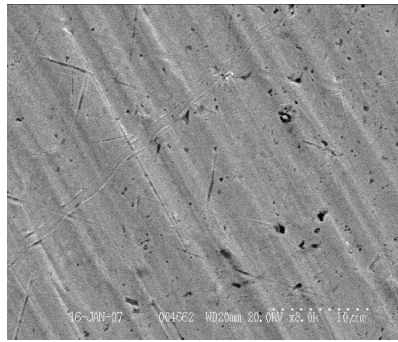


Fig. 19. Surface morphology of SI 00 alloy (X 3,000).

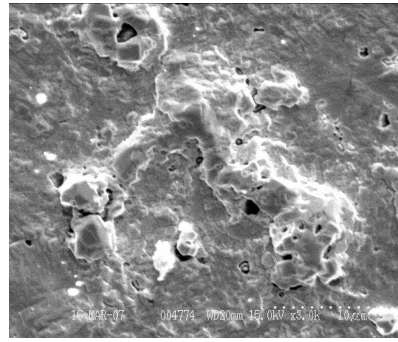
(a) rolled surface before oxidation

(b) rolled surface after oxidation

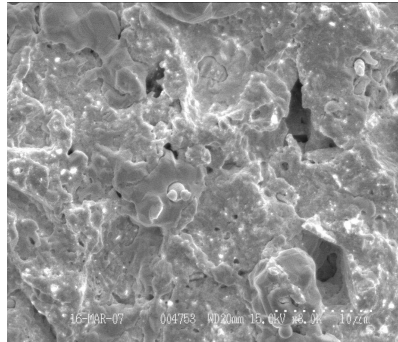
(c) sandblasted surface after oxidation



(a)



(b)



(c)

Fig. 20. Surface morphology of SI 04 alloy (X 3,000).

(a) rolled surface before oxidation

(b) rolled surface after oxidation

(c) sandblasted surface after oxidation

표면생성물을 1,000 배로 관찰해 보면, SI 10 실험군 부터 표면 생성물을 관찰할 수 있으며, SI 20 실험군에서는 전체 면적의 절반 정도, SI 40 실험군에서는 전체 표면이 생성물로 덮여 있었고 이 생성물을 고배율로 관찰한 결과, 생성물의 형상은 불규칙적이나 일부분에서 상당한 두께의 생성물이 관찰되었다 (Fig. 21, Fig. 22, Fig. 23).

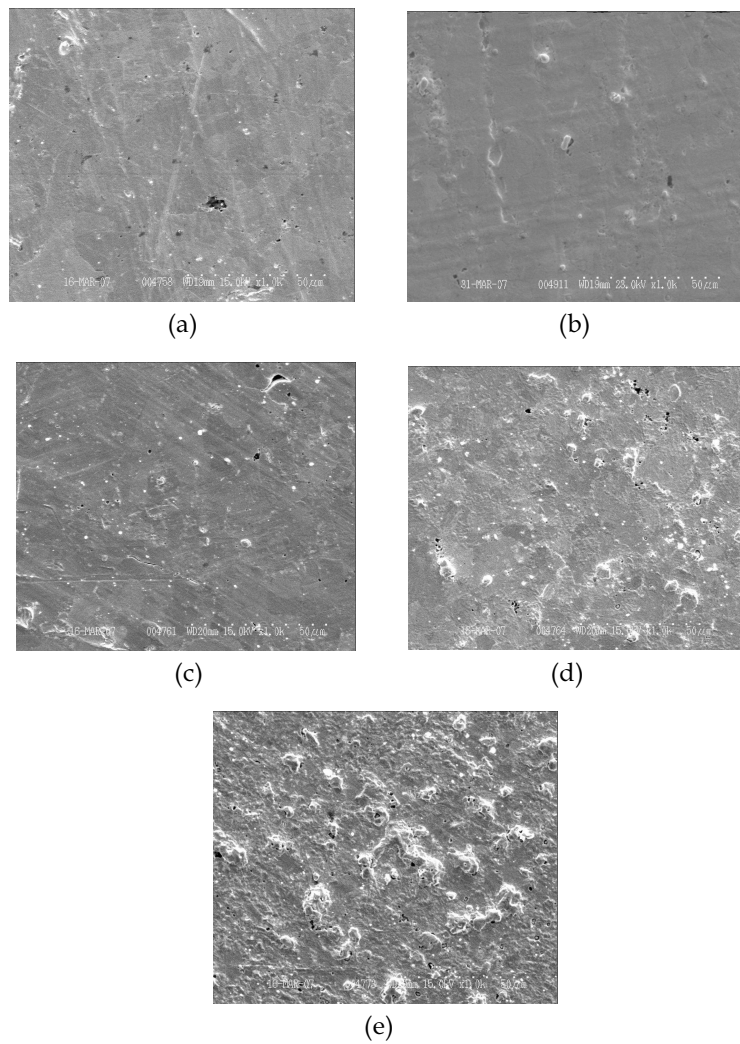


Fig. 21. Surface morphology of rolled surface after oxidation (X1,000).

(a) SI 00 (b) SI 05 (c) SI 10 (d) SI 20 (e) SI 40

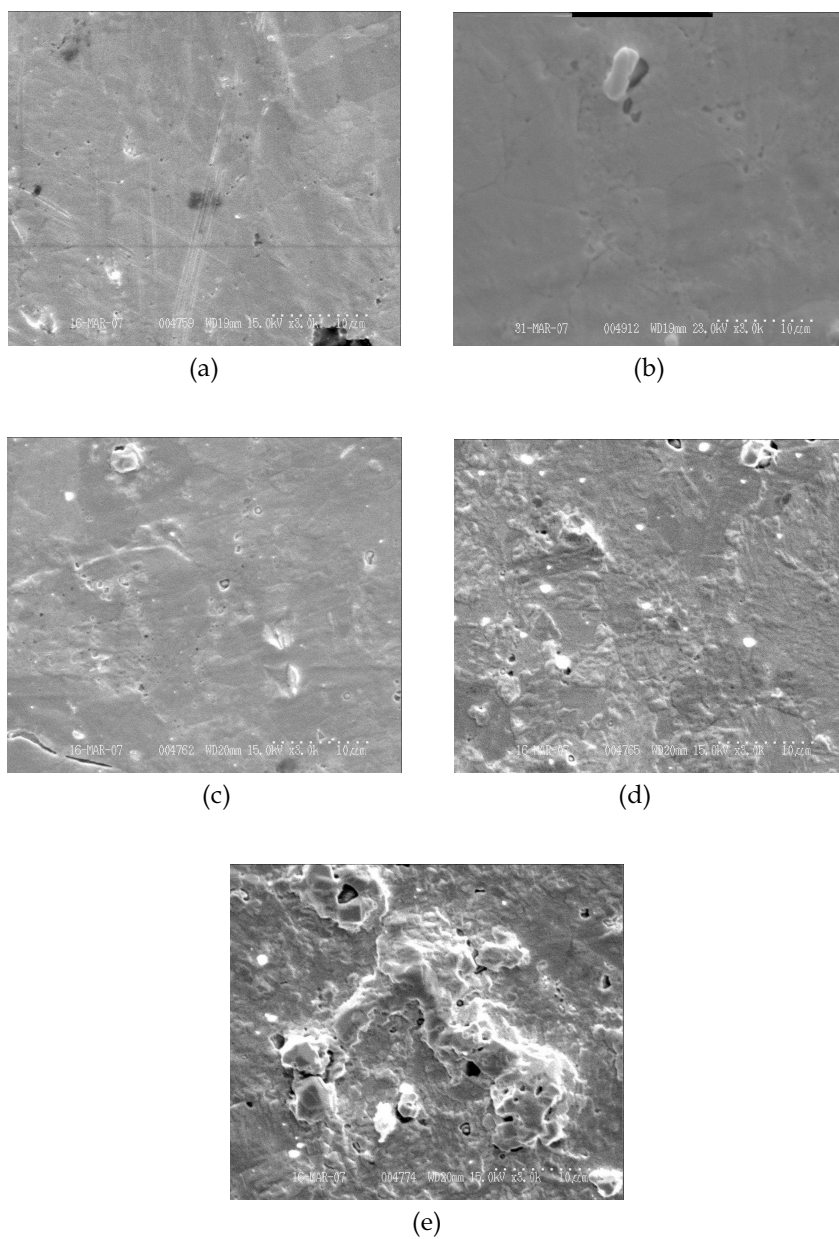


Fig. 22. Surface morphology of rolled surface after oxidation (X3,000).

(a) SI 00 (b) SI 05 (c) SI 10 (d) SI 20 (e) SI 40

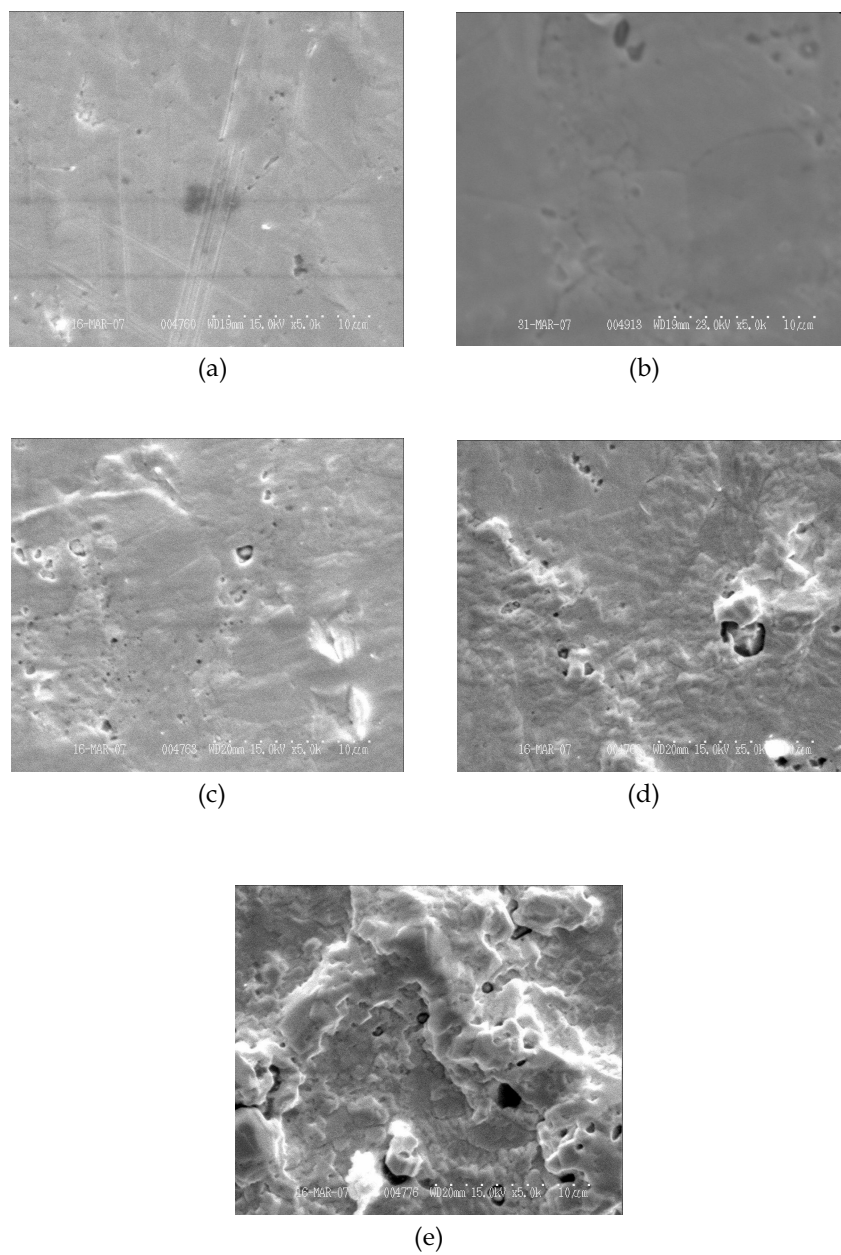


Fig. 23. Surface morphology of rolled surface after oxidation (X5,000).

(a) SI 00 (b) SI 05 (c) SI 10 (d) SI 20 (e) SI 40

샌드블라스팅 처리한 면도 실리콘이 첨가된 실험군에서 생성물을 관찰할 수 있었으며, 샌드블라스팅한 요철 부위가 새로 생성된 물질에 의하여 코팅되면서 날카로운 절단면이 부드럽게 변함을 관찰할 수 있었다.

5,000배로 관찰한 결과를 살펴보면 SI 00 대조군에서는 샌드블라스팅에 의한 금속의 날카로운 파절면이 나타났으나 SI 40 실험군에서는 파절면의 양상은 관찰되지 않았고 압연면에서 관찰되었던 것과 유사한 생성물을 관찰할 수 있었다 (Fig. 24, Fig. 25, Fig. 26).

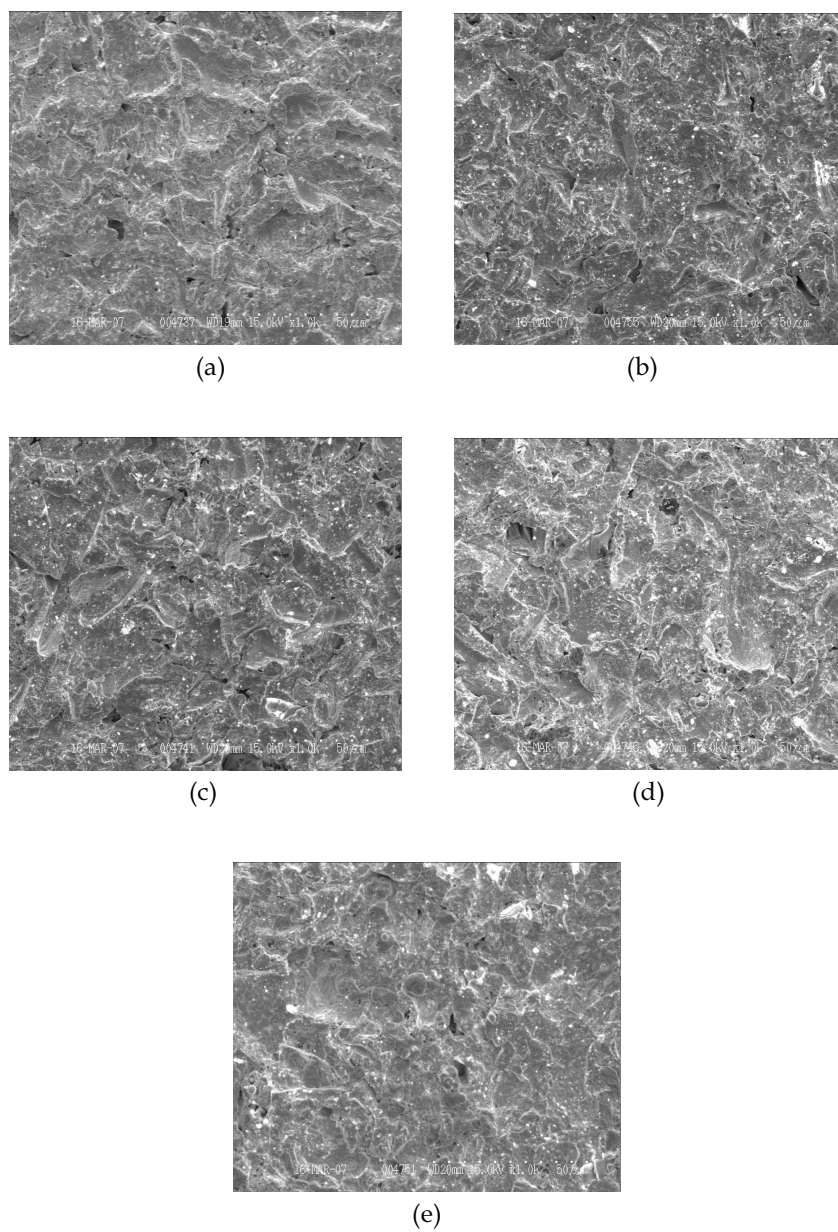


Fig. 24. Surface morphology of sandblasted surface after oxidation (X1,000).

(a) SI 00 (b) SI 05 (c) SI 10 (d) SI 20 (e) SI 40

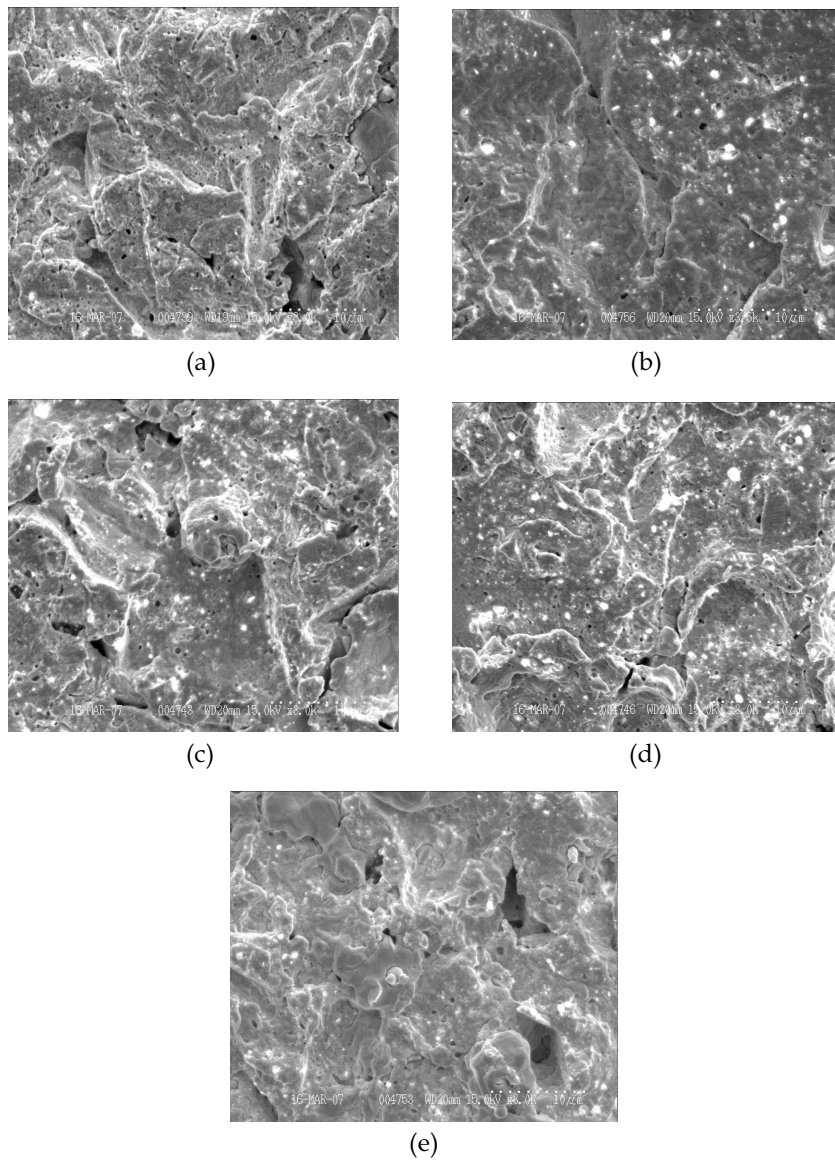


Fig. 25. Surface morphology of sandblasted surface after oxidation (X3,000).

(a) SI 00 (b) SI 05 (c) SI 10 (d) SI 20 (e) SI 40

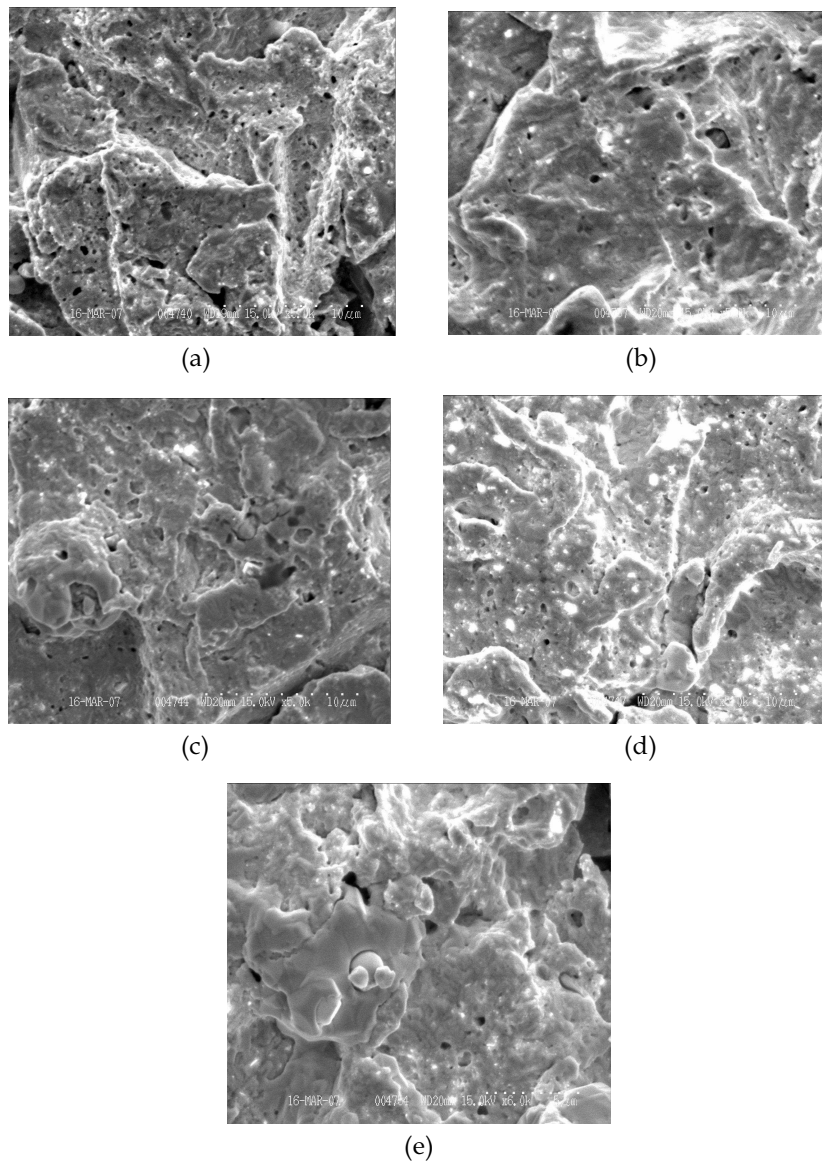


Fig. 26. Surface morphology of sandblasted surface after oxidation (X5,000).

(a) SI 00 (b) SI 05 (c) SI 10 (d) SI 20 (e) SI 40

4. 미세조직 관찰

실리콘 첨가에 따른 미세조직 관찰 결과, SI 00 실험군에서는 전체적으로 균일한 단상이 관찰되었으나 실리콘을 첨가한 실험군의 경우 기지상에 흰색의 제 2상이 생성되었고 실리콘 함량이 증가함에 따라 제 2상의 분율이 증가하였다.

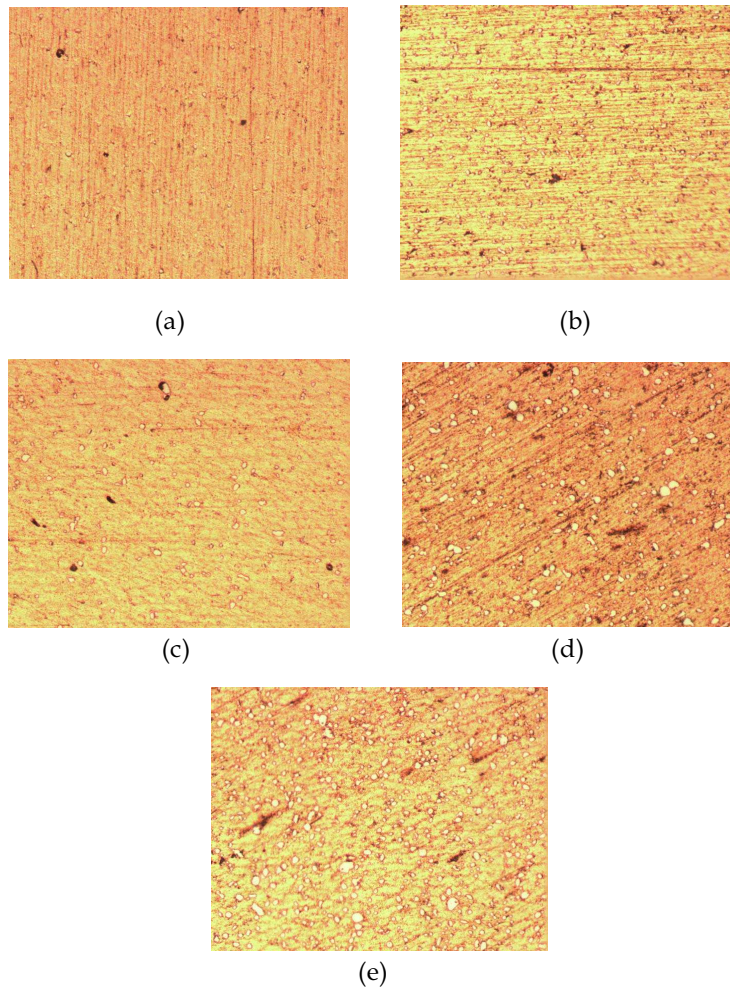


Fig. 27. Microstructure of each alloy after heat treatment for homogenization (X200).

(a) SI 00 (b) SI 05 (c) SI 10 (d) SI 20 (e) SI 40

5. 산화막 성분 분석

산화처리에 의해 생성된 산화막의 성분을 알아보기 위하여 X-선 회절분석장치(X-ray diffractometer, XRD)로 2θ 0 °에서 90 °까지 분석하였다. Fig. 27에서 보는 바와 같이 SI 00 에서 SI 20 까지는 주성분인 금, 백금 및 팔라듐에 대한 peak이 관찰되었고 실리콘이 산화된 SiO_2 peak는 관찰되지 않았다. SI 40에서는 주성분 이외에 산화막인 실리카에 대한 peak가 관찰되었다.

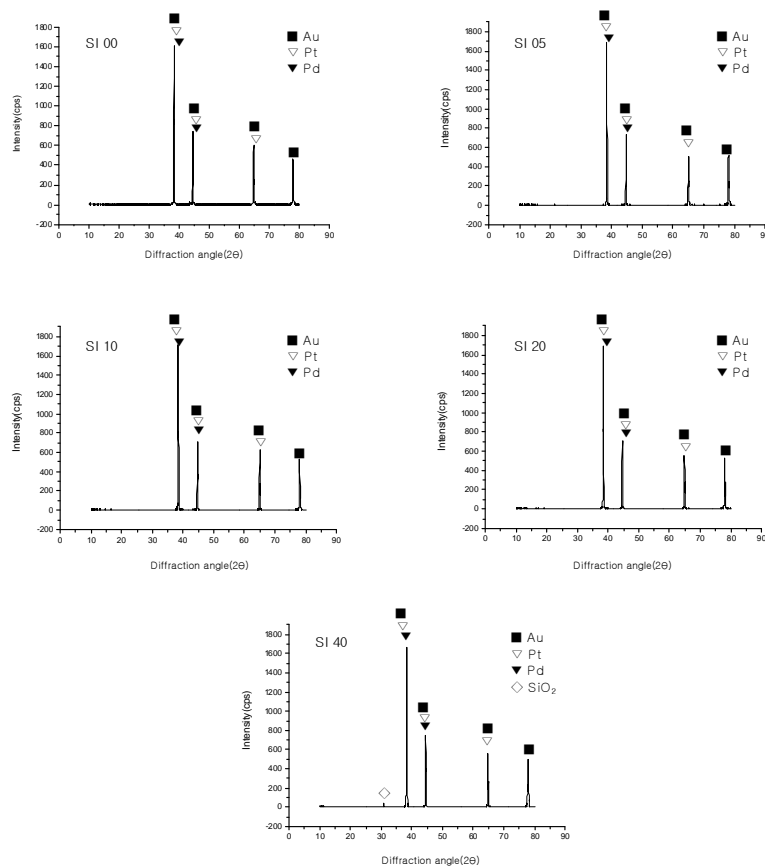


Fig. 28. XRD patterns and phase identification of each alloys.

표면생성물을 주사전자현미경으로 관찰하고 이 영역을 EDS로 성분분석을 실시한 결과, SI 40 실험군에서 투입된 금, 백금, 팔라듐 및 실리콘 성분 이외에 실리콘과 결합된 산소에 대한 peak를 관찰할 수 있었다. Fig. 29에서 보는 바와 같이 표면생성물 부위를 분석영역으로 설정하여 성분분석을 실시한 결과 투입 성분 이외에 산소 성분에 대한 peak가 관찰되었다.

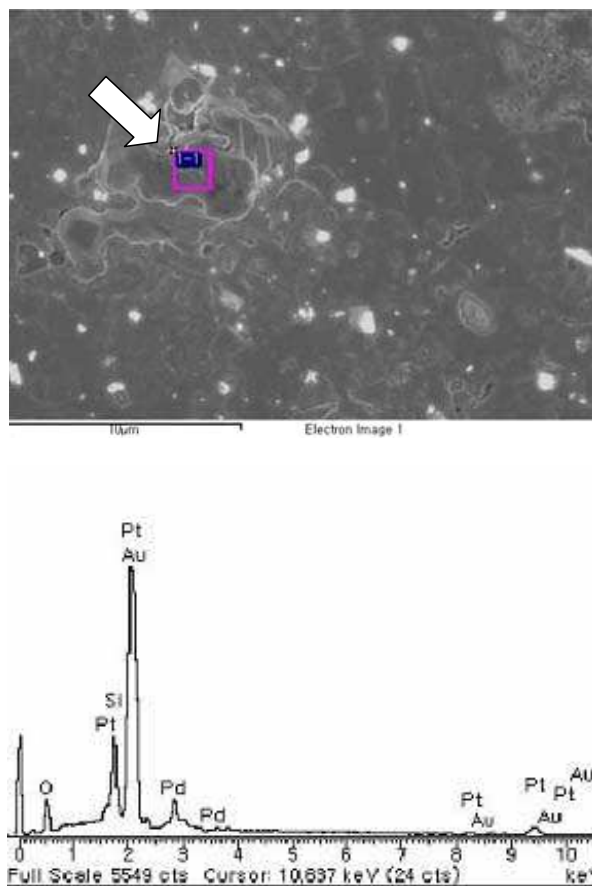


Fig. 29. Surface product and its component on surface of SI 40 alloy.
(The white arrow indicates analyzed area)

Fig 30은 SI 40 실험군의 표면에 생성된 산화막을 주사전자현미경으로 관찰 시 발견된 산화막이 아닌 백색의 이종 물질에 대한 형상 및 성분 분석 결과이다. EDS 분석 결과 투입 성분 이외에 알루미늄과 산소 함량이 높게 검출되었다.

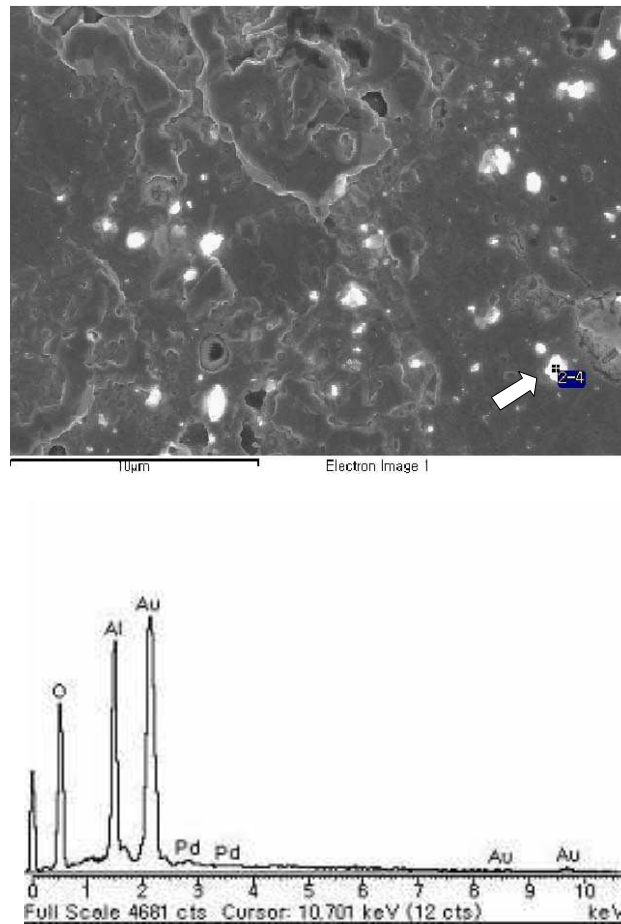


Fig. 30. Surface embedded particle and its component on surface
of SI 40 alloy.

(The white arrow indicates analyzed area)

Fig. 31은 SI 40 합금의 단면을 주사전자현미경으로 관찰하고 그 계면의 성분을 분석한 결과이다. 금속과 마운팅용 레진 사이에 두 성분과는 다른 성분의 물질이 존재함을 관찰할 수 있었고 EDS 분석결과 투입성분 외에 산소 성분이 검출되었다.

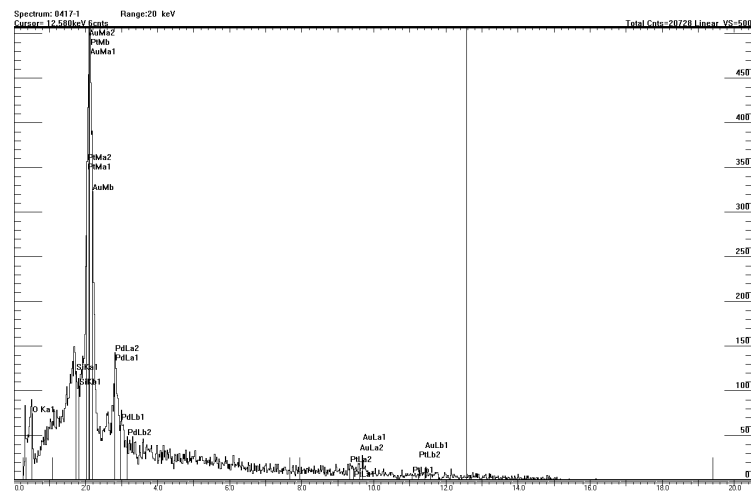
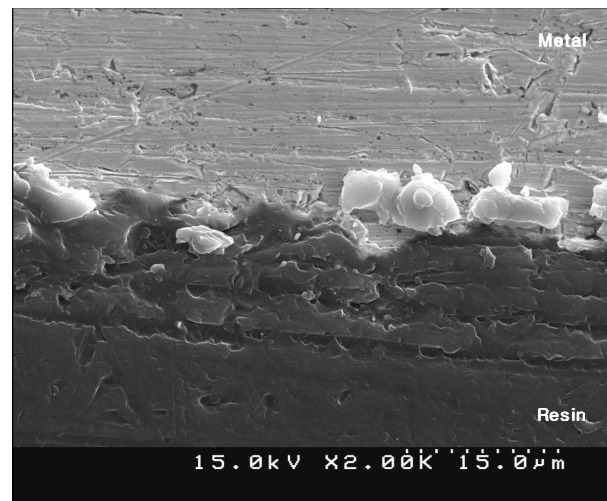


Fig. 31. Surface product and its component on surface of SI 40 alloy was shown cross-section view.

6. 밀도측정

제조된 합금의 밀도는 균질화 열처리 후 직경 31 mm, 두께 1.5 mm 로 압연한 후 측정하였다. 모든 합금에서 이론밀도와 유사한 결과를 얻었으며, 상대적으로 분자량이 작은 실리콘 함량이 증가함에 따라 밀도가 감소하는 경향을 나타내었다 (Table 11, Fig. 32)..

Table 11. Density of Au-Pt-Pd-Si alloys compared with theoretical density

Code	Theoretical density (g/cm ³)	Density (g/cm ³)		Difference
		Avg.	St. Dev.	
SI 00	19.10	19.11	0.01	+0.01
SI 05	19.01	19.03	0.01	+0.01
SI 10	18.92	18.98	0.01	-0.05
SI 20	18.74	18.77	0.01	+0.03
SI 40	18.39	18.43	0.03	+0.04

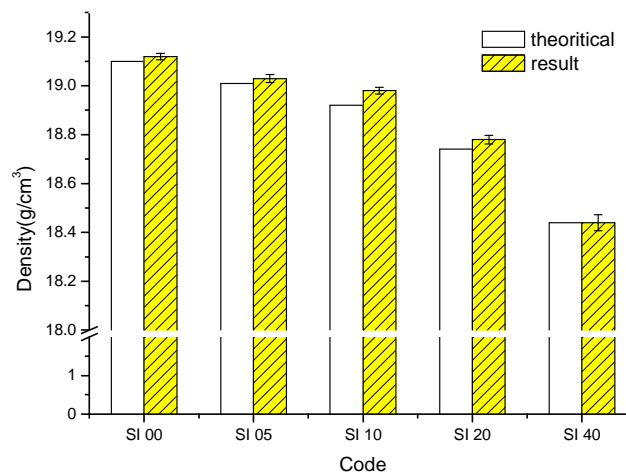


Fig. 32. Density of Au-Pt-Pd-Si alloys compared with theoretical density.

7. 미세경도 측정

산화열처리 (800 °C, 1 hr) 후 표면의 미세경도를 측정한 결과 실리콘 함량이 증가함에 따라 미세경도가 증가하는 경향을 보였으며, 실리콘 농도가 높은 경우 실리콘을 첨가하지 않은 대조군보다 높은 미세경도를 나타내었다 (Table 12, Fig. 32).

Table 12. Microvickers hardness of Au-Pt-Pd-Si alloys

Code	Hardness (Hv)		Group
	Average	Standard deviation	
SI 00	47.44	3.03	a
SI 05	47.78	0.93	a
SI 01	51.18	1.66	b
SI 02	52.02	3.47	b
SI 04	57.60	0.98	c

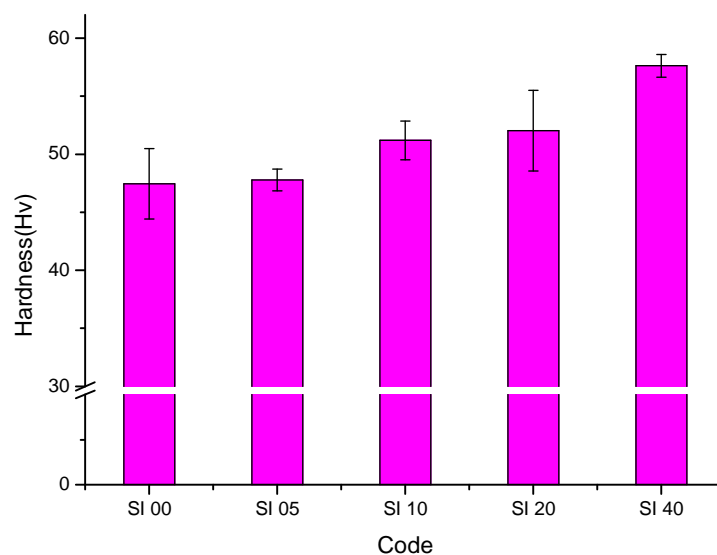


Fig. 33. Microvickers hardness of Au-Pt-Pd-Si alloys.

8. 레진과의 접착력 평가

제조된 합금과 간접수복용 레진과의 전단 결합 강도 측정을 실시하였고 전단 결합 강도는 파괴 시 가한 하중 (N)을 접착 단면적 (mm²)으로 나누어 계산하였다 (Table 13). 실리콘 함량에 따른 전단 결합 강도는 실리콘을 함유하지 않은 SI 00 대조군에서 SI 20 실험군까지는 유사한 값을 나타내었으나 SI 40 실험군에서 증가하는 경향을 보였다 (Fig. 33). 그리고 파절양상을 관찰한 결과, 대조군 및 모든 실험군에서 접착계면에서의 파절 양상을 보였다.

Table 13. Shear bond strength of Au-Pt-Pd-Si alloys

Code	Shear bond strength (MPa)		Group
	Average	Standard deviation	
SI 00	7.40	0.72	a
SI 05	7.33	0.86	a
SI 01	7.34	0.71	a
SI 02	7.67	0.94	a
SI 04	9.30	2.00	b

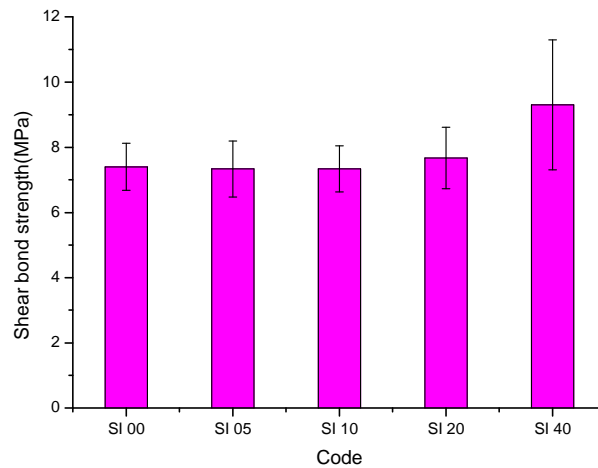


Fig. 34. Shear bond strength of Au-Pt-Pd-Si alloys.

IV. 고 찰

금속-세라믹 수복물은 결손된 치아를 자연 치아와 가장 유사하게 심미적으로 회복시켜줄 수 있는 술식이고 현재 가장 널리 쓰이고 있다. 이 술식은 금속재 코핑 (coping)에 세라믹인 도재 (porcelain)를 축성하고 열을 가하여 소성함으로써 얻어진다. 소성과정을 통하여 금속-세라믹간의 화학적 결합과 세라믹 입자간의 소결이 이루어진다. 이 술식은 치아 조직과 유사하게 구분하여 수복물을 제작하는데 법랑질은 투명하게 만들어 주고 치면의 요철 및 mamelon도 재현이 가능하다.

현재 치과영역에서 사용하는 재료 중 화학적으로 안정하고 생체친화성이 가장 뛰어난 재료는 세라믹이다. 금속-세라믹 수복물에 사용되는 도재 (porcelain)의 주 성분은 산화규소 (SiO_2), 산화알루미늄 (Al_2O_3), 산화칼륨 (K_2O) 등으로 금속 및 비금속 원소의 산화물 형태로 화학적으로 안정한 형태이다. 따라서, 인체에 삽입하였을 때, 체액 및 혈액 등과 반응을 거의 하지 않는다. 또한 이들 재료로 만들어진 도재를 이용하여 인공치아를 제작하면 자연치아와 유사한 형태를 재현할 수 있다.

일반적으로 세라믹은 압축응력에는 강하지만 인장응력에는 약하고 취성이 있어 잘 깨지며 그 정도가 강하여 대합치를 마모시키는 단점을 가지고 있다. 이러한 단점을 보완하기 위하여 금속으로 만든 코핑을 사용하고 있으며, 근래에는 세라믹의 기계적 물성을 보완하고 보다 심미적인 수복을 위하여 금속 코핑을 사용하지 않고 세라믹만으로 수복물을 제작하는 술식이 사용되고 있다. 또한 세라믹으로 제조된 블록은 CAD-CAM 시스템을 이용하여 가공한 후 소성과정을 거쳐 수복물을 제작하는 기법도 통용되고 있다.

하지만 세라믹을 이용한 수복물의 제작과정은 매우 복잡하고 까다로우며 고가의 장비가 필요하고 제작시간이 오래 걸린다. 그리고 사용 중 파절 등의 문제가 발생하면 세라믹을 이용하여 구강 내에서 수리가 불가능하여 복합 레진을 이용하여 수리하게 되는데 그 수명이 매우 짧고 변색 등이 발생하여 심미적인 문제점이 발생하기 때문에 결국 재수복을 하여야 한다.

심미수복 재료 중의 하나인 복합 레진은 심미적으로 세라믹과 유사하나 강도가

떨어지고 수분을 흡수하여 표면열화 및 변색이 발생하는 문제점을 가지고 있다. 근래에는 구강 내에서 직접 수복하는 방법이 아닌 기공실에서 간접적으로 수복물을 제작하는 간접수복용 레진이 사용하고 있으나 아직까지는 복합 레진 단독으로 단일관 이상의 수복물의 제작에는 무리가 따르고 있다.

이에 본 연구에서는 금속으로 코핑 위에 간접수복용 레진을 축성하여 금속-레진 수복물을 제작하는 술식을 제안하는 바이며, 이에 대한 연구로 금속 코핑에 외부에서 실리카 층을 생성시키는 기존 방식이 아닌 실리콘 성분을 합금에 첨가함으로써 금속 내부로부터 생성된 실리카 층을 얻고자 하는 것이다.

본 연구에서는 금을 주성분으로 하여 백금과 팔라듐을 주요 성분으로 첨가하고 실리콘을 소량 첨가하여 합금을 제조하였다. 합금을 용해 주조하여 주조과정에서 유발될 수 있는 국부적인 조성불균일과 주조응력을 해소하기 위해 실시한 균질화 처리 후 주괴 표면을 관찰한 결과, SI 00 실험군에서는 전체적으로 균일한 단상영역을 관찰할 수 있었으나, 실리콘을 첨가한 실험군에서는 기지상에 제 2 상이 석출된 것을 관찰할 수 있었다. 일반적으로 공정반응에 의한 미세조직은 두가지 상이 적층되어진 형태의 pearlite 조직과 기지상에 제 2 상이 섬유상 형태로 분포되어 있는 구조를 나타낸다. 실리콘이 첨가된 실험군에서 관찰된 미세조직은 기지상에 제 2 상이 원형으로 분포하는 구조임을 알 수 있다. 이는 금과 실리콘의 공정반응에 의하여 생성된 상으로 투입된 실리콘 함량이 공정조성인 2.45 wt%이하이기 때문에 아공정조직인 Si-rich phase가 기지상에 생성된 것으로 사료된다.

합금 설계 시 고려한 사항은 투입된 실리콘에 의해 생성된 산화막에 대한 평가를 극대화하기 위하여 합금 원소로 고온에서도 화학적으로 안정한 귀금속인 금, 백금, 팔라듐을 선정하였다. 실리콘을 함유하지 않은 SI 00 대조군의 산화처리 전·후의 표면 상태를 주사전자현미경으로 관찰해본 결과, 산화 전 표면에서 관찰된 압연흔이 산화 처리 후 날카로운 부위는 감소하였지만 표면생성물은 관찰할 수 없었다. 따라서 귀금속 성분은 본 연구의 산화처리 온도 및 시간에서 산화막을 형성하지 않음을 알 수 있었다.

실리콘은 상온에서는 안정하나 열을 가하면 염소와 430 °C에서 반응하여 사염화규소, 붕소와 500 °C에서 반응하여 사붕화규소, 산소와는 400 °C에서 반응하여

이산화규소를 생성한다. 본 연구에서는 800 °C, 대기 분위기 하에서 1시간 동안 산화 처리를 실시하였으며 산화 처리에 의한 표면 생성물이 투입한 실리콘의 함량이 증가함에 따라 많이 생성됨을 관찰할 수 있었다. 산화 처리한 압연면의 표면 관찰에서는 실리콘의 함량이 증가할수록 생성물로 덮여진 표면적이 증가하였고 부분적으로는 생성물이 적층하여 두꺼운 층을 형성한 것을 관찰할 수 있었다. 산화 처리 후의 샌드블라스팅한 면에서는 실리콘의 함량이 증가함에 따라 샌드블라스팅으로 인하여 표면에 생성된 요철이 생성물에 의하여 덮여짐을 관찰할 수 있었다. 따라서 실리콘 함량이 증가함에 따라 산화 처리에 따른 생성물이 증가함을 알 수 있었고 이러한 현상은 표면에 분포된 실리콘이 온도를 높여줌에 따라 대기 중의 산소와 반응하여 실리카로 산화된 것으로 추측된다.

산화 처리에 의해 생성된 산화막 성분을 알아보기 위하여 X-선 회절 분석을 실시하였고 표면 및 절단면을 주사전자현미경 (scanning electron microscope, SEM) 으로 관찰하여 생성물을 확인하고 이 생성물의 성분을 EDS (energy dispersive spectrometer)로 분석하였다. X-선 회절 분석에서 SI 40 실험군에서 미약하나마 실리카 peak가 관찰되었다. X-선 회절 분석은 결정질 재료에 대한 정성분석에 사용하는 기기로서 어떤 성분의 함유량이 낮을 경우, 결정질을 생성하여도 검출이 안되는 경향을 가지고 있다. SI 00 대조군을 제외하고 모든 실험군은 실리콘 성분을 함유하고 있으나 그 함량이 낮아 peak가 검출되지 않은 것으로 생각된다. SI 40 실험군의 실리콘 함량도 다른 실험군과 비교하여 매우 높지는 않지만 표면에 노출된 실리콘이 다량의 산소 (O₂)와 반응하여 실리카를 형성함으로써 X-선 회절 분석 시 검출된 것으로 판단된다. 이와 같은 현상은 표면 생성물 관찰 결과와도 일치한다. 그리고, 앞서 언급한 바와 같이 실리콘은 약 400 °C 이상에서 산소와 결합하여 이산화규소 (SiO₂), 즉 실리카를 형성한다고 하였는데, 본 연구에서는 800 °C 대기 중에서 1시간 산화처리를 하였고 이 온도는 실리카의 생성온도 이상이며, 실리카가 비정질인 유리질로 전이하는 온도보다는 낮은 온도이기 때문에 SI 40 실험군의 산화막은 정성적으로 실리콘이 산소 (O₂)와 결합하여 생성된 실리카로 추측된다.

표면에 생성된 산화물을 주사전자현미경으로 관찰하고 EDS로 분석한 결과, SI

40 실험군의 표면에서 실리카로 추측되는 결과를 얻을 수 있었다. 결과를 살펴보면 주사전자현미경으로 표면에 생성된 산화층을 확인할 수 있었고 이 산화물 영역에서 투입원소 외에 산소가 검출되었다. 이는 표면에 존재하는 실리콘이 산화열처리 시 대기 중의 산소와 결합하게 되고 실리콘과 결합된 산소가 EDS 분석에서 peak로 나타난 것이다. 산화물이 존재하지 않는 부위에서는 투입성분에 대한 peak만을 관찰할 수 있었고 표면에 상대적으로 하얀 반점과 같은 부분에 대하여 성분 분석을 실시한 결과, 샌드블라스팅에 사용한 알루미나 입자가 발견되었다.

또한 SI 40 실험군을 절단하여 절단면을 매물, 주사전자현미경과 EDS로 관찰한 결과, 금속과 마운팅용 레진 사이에 두 성분과는 다른 제 3의 물질이 게재되어 있는 것을 관찰할 수 있었다. 이 물질의 두께는 약 3-4 μm 정도였으며 성분 분석에서 투입 성분 이외에 산소성분이 검출된 것으로 보아 산소가 표면의 실리콘과 결합하여 실리카를 생성한 것으로 추측된다.

실리콘 첨가에 따른 물리적 및 기계적 물성을 평가하기 위하여 밀도, 미세경도를 측정하였고 간접수복용 레진과의 전단결합강도를 측정하였다. 밀도는 물체의 고유값으로 엄밀히 말하면 4 $^{\circ}\text{C}$ 의 물을 기준으로 하여 산정한 상대값을 말하며 이를 비중이라고 한다. 합금의 경우, 밀도를 측정하여 성분원소의 함량 및 균질화 여부를 간접적으로 판단할 수 있다. 또한 각 합금 원소의 밀도를 이용하여 이론밀도를 계산할 수 있다. 본 연구에서는 각 합금별로 이론밀도를 계산하였으며 이를 실측치와 비교하였다. 대조군 및 모든 실험군에서 이론밀도와 유사한 측정치를 나타내었으나 SI 10 실험군에서 이론밀도와 약간의 차이가 발생하였다. 이 결과로 대조군 및 모든 실험군에서 투입 성분과 유사하게 합금화가 이루어진 것으로 판단되며, SI 10의 경우 산화 전 성분분석에서 나타난 바와 같이 상대적으로 밀도가 낮은 실리콘 함량이 투입량에 비하여 낮은 것에서 기인한 결과이다.

기계적 물성 변화를 알아보기 위하여 합금의 미세경도를 측정하였다. 경도 측정 결과 실리콘 함량이 증가할수록 미세경도가 증가함을 알 수 있었다. 합금 원소 선정에서 언급한 바와 같이 금, 백금, 팔라듐은 면심입방구조 (f.c.c.)를 가지고 있고 각각의 원자반경은 1.44 Å, 1.39 Å, 1.37Å로 유사하여 각각의 이원계 합금에서 전율고용체를 이루고 있으나 실리콘은 diamond cubic 구조를 가지고 있고 원자반경

은 다른 합금원소보다 상대적으로 작은 1.17 \AA 이다. 실리콘 첨가에 따른 경도 증가에 대한 원인으로서는 첫째, 면심입방구조의 침입형 고용 위치에 실리콘이 침입하여 구조에 변형을 유발하여 경도를 증가시키는 것과 둘째, 실리콘이 다른 합금원소와 석출물을 형성하는 경우와 셋째, 미시적인 조성불균일로 인하여 백금 혹은 팔라듐과 실리콘이 금속간화합물을 형성하여 강화되는 것으로 추측할 수 있다. 실리콘은 백금과 팔라듐과 금속간화합물을 형성하는데 이는 백금과 팔라듐의 함량이 높은 영역에서 생성된다.

접착부위의 강도를 측정하는 전단 결합 강도 측정에서는 두 가지 결과를 얻을 수 있다. 첫 번째는 가한 하중은 접착 단면적으로 나누어 얻을 수 있는 전단 결합 강도와 파절면에 나타나는 파절 양상에 따라 접착계면에서 파절되는 adhesive failure와 피접착물에서 파절이 일어나는 cohesive failure로 나눌 수 있다. 접착강도가 높은 경우 파절은 접착계면이 아닌 피접착물에서 발생하게 되는데 이를 cohesive failure라고 한다. 본 연구에서는 실리콘 함량이 높은 SI 40 실험군에서 가장 높은 전단 결합 강도를 나타내었다. 이 결과는 다른 실험군에 비하여 표면에 많은 수의 실리콘이 존재하였고 산화 처리 시 표면의 많은 부분에서 실리카가 생성되어 이 실리카가 간접수복용 레진과의 결합에 관여한 것으로 판단된다.

V. 결 론

심미적 수복 재료의 하나인 간접수복용 레진을 이용하여 치관 및 계속가공의치 수복물 제작에 사용할 수 있고 간접수복용 레진과 기계적 및 화학적으로 결합하는 합금을 제조하기 위하여 Au-Pt-Pd 3원계 합금에 실리콘을 첨가하여 합금을 제조하고 산화 처리에 따른 산화막의 성분 및 두께를 분석하였으며 이 산화막에 실란 처리하여 간접수복용 레진과의 결합력을 평가함으로써 다음과 같은 결과를 얻었다.

1. 산화 처리 전·후의 표면 상태를 주사전자현미경으로 관찰한 결과, 실리콘을 첨가하지 않은 SI 00 대조군을 제외한 모든 실험군의 표면에 실리카가 생성되었다.
2. 실리콘 첨가량이 증가함에 따라 표면에 생성된 실리카의 분포가 증가하였다.
3. 미세조직 관찰 결과, SI 40 실험군에서 기지 금속에 공정반응에 의해 생성된 아공정 조직인 Si-rich phase가 관찰되었다.
4. SI 40 실험군을 800℃, 대기 중에서 1시간 산화 처리하여 X-선 회절 분석 결과, 투입된 실리콘이 산소와 결합하여 생성된 실리카 peak가 관찰되었다.
5. SI 40 실험군의 표면에 생성된 산화층에 대한 EDS 분석 결과, 산화막이 생성되지 않은 부위에 비하여 실리콘과 산소의 농도가 높게 검출되었다.
6. SI 40 실험군의 절단면에 대한 EDS 분석 결과에서 투입 성분 이외에 다량의 산소가 검출되었다.

7. 대조군 및 실험군의 밀도 측정 결과, 실리콘 첨가량이 높을수록 낮은 밀도를 나타내었다.
8. 실리콘 첨가량에 따른 미세경도를 측정한 결과, 실리콘 첨가량이 증가할수록 미세경도가 증가하였고 SI 40 실험군에서 가장 큰 값 (57.6 Hv)을 나타내었다 ($p<0.05$).
9. 제조된 합금과 간접수복용 레진과의 전단 결합 강도를 측정한 결과, 실리콘 첨가량이 낮은 경우는 실리콘을 첨가하지 않은 SI 00 대조군과 결합력의 차이가 없으나, SI 40 실험군에서 다른 실험군보다 높은 전단 결합 강도 (9.30MPa)를 나타내었다 ($p<0.05$).

이상의 연구결과로 Au-Pt-Pd 합금에 실리콘을 첨가하여 합금을 제조한 후 800 °C, 대기 분위기 하에서 1시간 동안 산화 처리를 실시한 결과, 합금 표면에 산화물이 생성됨을 알 수 있었고 생성된 산화물은 실리카인 것으로 확인되었다. 이 실리카를 시판 중인 실란으로 처리하면 간접수복용 레진과 결합이 가능함을 알 수 있었다.

참고문헌

- ADA Council on scientific affairs (2003). Direct and indirect restorative materials. *J Am Dent Assoc* 134(4):463-472.
- Ahmad I (2000). The versatility and enhanced aesthetics of laboratory-fabricated composite resin restorations. *Pract Periodont Aesthet Dent* 12(3): 285-292.
- Albers HF (1991). Metal-resin bonding. *Adept Report* 2:25-40.
- Almilhatti HJ, Giampaolo ET, Vergani CE, Machado AL, Pavarina AC (2003). Shear bond strength of aesthetic materials bonded to Ni-Cr alloy. *J Dent* 31:205-211.
- Ayad MF, Rosenstiel SF (1998). Preliminary evaluation of tin plating for extracoronaral restorations: evaluation of marginal quality and retention. *Inter J Prosthodont* 11(1):44-48.
- Brandes EA, Brook GB (1992). Smithells metals reference book. London: Ch. 11 Equilibrium diagrams. Butterworth-Heinemann 87-437.
- Braun AP, Mota EGM, Oshima HMS (2006). Shear bond strength of indirect resin to NiCr with different metal surface preparations. *General Dent* 408-412.
- Caputi S, Traini T, Paciaffi E, Murmura G (2000). Provisional gold-resin restoration executed through an indirect-direct procedure: A clinical report. *J Prosthet Dent* 84(2):125-128.
- Cobb DS, Vargas MA, Fridrich TA, Bouschlicher MR (2000). Metal surface treatment: Characterization and effect on composite-to-metal bond strength. *Oper Dent* 25:427-433
- Christensen GJ (1996). The coming demise of the cast gold restoration? *J Am Dent Assoc* 127(8):1233-1236.

- Donly KJ, Jensen E, Triolo P, Chan D (1999). A clinical comparison of resin composite inlay and onlay posterior restorations and cast-gold restorations at 7 years. *Quintessence Inter* 30(3):163-168.
- Forss H, Widstrom E (2004). Reasons for restorative therapy and the longevity of restorations in adults. *Acta Odontol Scand* 62:82-86.
- Guyer SE, Lefkowitz W, Malone W, Rhoads JE, Staffnou RS, Woody RD (1985). Mechanical and chemical retention of laboratory cured composite to metal surfaces. *J Prosthet Dent* 59(2):131-136.
- Husein A, Berekally T (2005). Indirect resin-bonded fibre-reinforced composite anterior bridge. A case report. *Aust Dent J* 50(2):114-118.
- Heydocke G, Butz F, Hussein A, Strub JR (2002). Fracture strength after dynamic loading of endodontically treated teeth restored with different post-and-core systems. *J Prosthet Dent* 87(4):438-445.
- Jones DW (1985). Development of dental ceramics. *Dent Clin North Am* 29:621-644.
- Jones RM, Moore BK, Goodacre CJ, Munoz-Viveros CA (1991). Microleakage and shear bond strength of resin and porcelain veneers bonded to cast alloys. *J Prosthet Dent* 65(2):221-227.
- Kajihara H, Suzuki S, Minesaki Y, Kurashige H, Tanaka T (2004). The effects of air-abrasion on dentin, enamel and metal bonding. *Am J Dent* 17(3):161-164.
- Kajahara H, Suzuki S, Kurashige H, Minesaki Y, Tanaka T (2003). Bonding abutments to cast metal post/cores: comparison of pre-treatment effects. *J Oral Rehabil* 30:119-124.
- Kelly PG, Smales RJ (2004). Long-term cost-effectiveness of single indirect restorations in selected dental practices. *Br Dent J* 196(10):639-643.
- Kern M, Thompson VP (1994). Influence of prolonged thermal cycling and water storage on the tensile bond strength of composite to NiCr alloy.

- Dent Mater* 9:19-25.
- Knorr SD, Combe EC, Wolff LF, Hodges JS (2005). The surface free energy of dental gold-based materials. *Dent Mater* 21:272-277.
- Kourtis S (1997). Bond strengths of resin-to-metal bonding systems. *J Prosthet Dent* 78(2):136-145.
- Lakatos S, Rominu M, Negrutiu M, Florita Z (2003). The microleakage between alloy and polymeric materials in veneer crowns. *Quintessence Inter* 34(4):295-300.
- Leinfelder KF (1994). Resin to metal bonding. *J Am Dent Assoc* 125(3):292-294.
- Leinfelder KF (1997). Resin restorative system. *J Am Dent Assoc* 128(5):573-581.
- Matsumura H, Kawahara M, Tanaka T, Atsuta M (1991). Surface preparations for metal framework of composite resin veneered prostheses made with an adhesive opaque resin. *J Prosthet Dent* 66(1):10-15.
- Matsumura H, Shimoe S, Nagano K, Atsuta M (1999). Effect of noble metal conditioners on bonding between prosthetic composite material and silver-palladium-copper-gold alloy. *J Prosthet Dent* 81(6):710-714.
- Matsumura H, Yanagida H, Tanoue N, Atsuta M, Shimoe S (2001). Shear bond strength of resin composite veneering material to gold alloy with varying metal surface preparations. *J Prosthet Dent* 86(3):315-319.
- Matsumura H, Yoneyama T, Shimoe S (2002). Veneering technique for a Ti-6Al-7Nb framework used in a resin-bonded fixed partial denture with a highly filled indirect composite. *J Prosthet Dent* 88(6):636-639.
- McConnel RJ (1993). Metal-resin bonding: overcoming esthetic problems. *CDA J* 21(6):38-42.
- Moulin P, Degrange M, Picard B (1999). Influence of surface treatment on adherence energy of alloys used in bonded prosthetics. *J Oral Rehabil*

26:413-421.

- Muraguchi K, Suzuki S, Minami H, Tanaka T (2004). In vitro evaluation of bond strength and surface roughness of a resin-paint material. *Dent Mater J* 23(3):406-411.
- Nagano K, Tanoue N, Atsuta M, Koizumi H, Matsumura H (2004). Effect of noble metal adhesive systems on bonding between an indirect composite material and a gold alloy. *J Oral Sci* 46(4):235-239.
- Ohkubo C, Kono H, Tanaka Y, Watanabe I (2005). Shear bond strength of resin composite to magnetic Fe-Pt alloy. *J Prosthet Dent* 93(5):478-482.
- Oilo G (1993). Bond strength testing-what does it mean? *Inter Dent J* 43: 492-498.
- Ozcan M, Pfeiffer P, Nergiz I (1998). A brief history and current status of metal-and ceramic surface-conditioning concepts for resin bonding in dentistry. *Quintessence Inter* 29(11):713-724.
- Petridis H, Garefis P, Hirayama H, Kafantaris N, Koidis PT (2003). Bond indirect resin composites to metal: Part 1. Comparison of shear bond strengths between different metal-resin bonding systems and a metal-ceramic system. *Inter J Prosthodont* 16(6):635-639.
- Petridis H, Garefis P, Hirayama H, Kafantaris N, Koidis PT (2004). Bonding indirect resin composited to metal: Part-2. effect of alloy surface treatment on elemental composition of alloy and bond strength. *Inter J Prosthodont* 17(1):77-82.
- Petridis H, Hirayama H, Kugel G, Habib C, Garefis P (1999). Shear bond strength of technique for bonding esthetic veneers to metal. *J Prosthet Dent* 82(5):608-613.
- Peutzfeldt (2001). Indirect resin and ceramic systems. *Oper Dent* 6:153-176.
- Rominu M, Lakatos S, Florita Z, Nefratiu M (2002). Investigation of micro-leakage at the interface between a Co-Cr based alloy and four polymeric

- veneering materials. *J Prosthet Dent* 87(6):620-624.
- Shimoe S, Tanoue N, Yanagida H, Atsuta M, Koizumi H, Matsumura H (2004). Comparative strength of metal-ceramic and metal-composite bonds after extended thermocycling. *J Oral Rehabil* 31:689-694.
- Schaffer H (1991). Determination of the etching surface of metal framework in resin-bonded prostheses. *J Prosthet Dent* 65(1):51-53.
- Takahashi Y, Hisama K, Sato H, Chai J, Shimizu H, Kido H, Ukon S, (2002). Probability of failure of highly filled indirect resin-veneered implant-supported restorations: an in vitro study. *Inter J Prosthodont* 15(2):179-182.
- Taira Y, Imai Y (1995). Primer for bonding resin to metal. *Dent Mater* 11:2-6.
- Tarozzo LSA, Mattos MGC, Ribeiro RF, Semprini M (2003). Comparison of retentive systems for composites used as alternatives to porcelain in fixed partial dentures. *J Prosthet Dent* 89(6):572-578.
- Touati B, Aidan N (1997). Second generation laboratory composite resins for indirect restorations. *J Esthet Dent* 9(3):108-118.
- Watanabe I, Hotta M, Watanabe E, Atsuta M, Okabe T (2003). Shear bond strengths of laboratory-cured prosthetic composite to primed metal surfaces. *Am J Dent* 16(6):401-403.
- Watanabe I, Kurtz K, Kabcenell JL, Okabe T (1999). Effect of sandblasting and silicoating on bond strength of polymer-glass composite to cast titanium. *J Prosthet Dent* 82(4):462-467.
- Watanabe I, Matsumura H, Atsuta M (1995). Effect of two metal primers on adhesive bonding with type IV gold alloys. *J Prosthet Dent* 73(3):299-303.

Abstract

*Oxidation Behavior and Resin Bonding Properties
of Au-Pt-Pd Alloy According to Si Content*

Jeong-Jong Park

*College of Dentistry
The Graduate School, Yonsei University*

(Directed by Professor Kyoung-Nam Kim, Ph.D.)

Metal-ceramic restoration has been the method that substitutes the lost teeth with the most similar to the natural teeth. However, when the ceramic that has lack of toughness is fractured by the impacts from any mastication force, the composite resin has been used for the intra-oral repairing in that the ceramic is impossible. The composite resin, one of the aesthetic restoration materials, is aesthetically similar to ceramic, but it has short duration, low mechanical properties, color resistance and high moisture absorption. In consequence, it leads to degradation on its surface. Even though it has been developed to recover these drawbacks, it is still not proper except single crown.

This study was suggested the improved method that was producing metal-resin restoration by building-up indirect resin on the metal coping. It was different in that silica layer was created inside of the metal by adding silicon component to the alloys. The results were evaluated the oxidation behavior and resin bonding properties.

Silicon was added to precious Au-Pt-Pd ternary system. The amount of added silicon was 0.00 - 0.54 wt% (0.00 - 4.23 at%). None silicon was added to alloy as the control group named SI 00. Silicon was added to alloys named SI 05 (0.06 wt% of Si), SI 10 (0.13 wt% of Si), SI 20 (0.27 wt% of Si), and SI 40 (0.54 wt% of Si) as the experimental groups. The alloys were melted by using arc melting furnace in 7.5×10^{-3} torr and repeated the process five times to avoid segregation of elements. After casting, alloys were heat-treated at 800 °C in the air. The surfaces of each alloys were sandblasted with aluminum particle and oxidized for an hour at 800 °C. The change of the surface's morphology and component was observed before and after oxidation treatment. After the oxidation, the oxide layer was silanized. Indirect resin was bonded onto the surface using Tescera[®] system and the shear bonding strengths of each alloys were measured. The results were as followed;

1. Silica was observed on the surface in all experimental groups using a scanning electron microscope (SEM).
2. The increased the component of silicon was, the increased the amount of silica occurred.
3. At SI 40 experimental group, Si-rich phase was observed from hypo-eutectic structure formed in matrix by eutectic reaction from the micro structure observation.
4. The silica peak in SI 40 was created by the oxidation for an hour in the air at 800 °C using a x-ray diffractometer (XRD).
5. The contents of silicon and oxygen in SI 40 were higher detected than other

areas which were no oxide layers using an energy dispersive spectrometer (EDS).

6. The content of oxygen in the section of SI 40 was detected using an energy dispersive spectrometer (EDS).
7. The increased the content of silicon was, the lower the density occurred.
8. In the measurement of the micro-vickers hardness test, the increased the content of silicon was, the higher the micro hardness occurred. The maximum value (57.6 Hv) was shown in SI 40 ($p < 0.05$).
9. The shear bonding strength between metal and indirect resin was no significant difference, but SI 40 was significantly higher (9.30 MPa) than others ($p < 0.05$).

According to the above results, the oxide was created on the surface when silicon was added to Au-Pt-Pt alloy, cast and oxidized at 800 C in the air. The created oxide was proved to be silicon and bond strength with indirect resin was increased after silane treating.

It was expected that the addition of Si to Au-Pt-Pd alloy have a possibility to use the direct repairing technique in dental clinic.

key words: silicon, Au-Pt-Pd Alloy, indirect resin, silica, metal-resin bonding, shear bond strength